

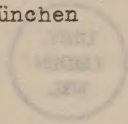
DIE VARIIERBARKEIT
VON SEKUNDÄRSTOFFMUSTERN
HÖHERER PFLANZEN
DURCH ENTWICKLUNGSZUSTAND
UND STANDORTSEINFLÜSSE,
AUFGEZEIGT AM BEISPIEL VON
VACCINIUM MYRTILLUS L.
SOLIDAGO VIRGAUREA L.
SORBUS AUCUPARIA L.

Jobst Renner

1973

DIE VARIIERBARKEIT VON
SEKUNDÄRSTOFFMUSTERN HÖHERER PFLANZEN
DURCH ENTWICKLUNGSZUSTAND UND STANDORTSEINFLÜSSE,
AUFGEZEIGT AM BEISPIEL VON
VACCINIUM MYRTILLUS L.
SOLIDAGO VIRGAUREA L.
SORBUS AUCUPARIA L.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Biologie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Jobst Renner
aus
München

September 1973



1. Berichterstatter : Prof. Dr. E. Beck
2. Berichterstatter : Prof. Dr. O. Kandler

Tag der mündlichen Prüfung : 19.11.1973

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Material und Methoden	4
2.1.	Pflanzenmaterial	4
2.1.1.	Aufbereitung des Pflanzenmaterials	4
2.1.2.	Extraktion des Pflanzenmaterials	4
2.1.2.1.	Flavonole und Säuren	4
2.1.2.2.	Laubblattanthocyane von <i>Vaccinium myrtillus</i>	5
2.1.2.3.	Fruchthanthocyane	5
2.2.	Isolierung und Identifizierung der Inhaltsstoffe	5
2.2.1.	Chromatographie der Flavonolglykoside, ihrer Hydrolysenprodukte, sowie der Zimtsäurederivate	5
2.2.2.	Chromatographie der Anthocyane	6
2.2.2.1.	Säulenchromatographische Reinigung der Anthocyane	6
2.2.3.	Hochspannungselektrophorese zur Reinigung und Identifizierung der Zuckerkomponenten	7
2.2.4.	Lokalisation der Substanzen auf den Papier- chromatogrammen und Papierphorogrammen	7
2.2.4.1.	Flavonolglykoside und Säuren	7
2.2.4.2.	Anthocyane	8
2.2.4.3.	Zucker und Uronsäuren	8
2.3.	Quantitative Bestimmung der Einzelsubstanzen	8
2.3.1.	Säurehydrolyse	9
2.3.2.	Spektralphotometrische Bestimmung	9
2.3.3.	Densitometrie	10
2.3.4.	Enzymatische Bestimmung von Glucose und Galactose	11
2.3.4.1.	Bestimmung von Glucose	11
2.3.4.2.	Bestimmung von Galactose	11
2.4.	Methoden zur Charakterisierung der Standorte	12
2.4.1.	Lagebestimmung	12
2.4.2.	Bodenuntersuchungen	12
2.4.2.1.	Humusqualität	12

2.4.2.2.	Bestimmung der Bodenreaktion	13
2.4.2.3.	Bestimmung der Feldkapazität	13
2.4.3.	Klimatologische Untersuchungen	13
2.4.3.1.	Bodentemperaturen	13
2.4.3.2.	Lichtmessungen	13
3.	Ergebnisse	15
3.1.	<i>Vaccinium myrtillus</i> L.	15
3.1.1.	Beschreibung der Standorte	15
3.1.2.	Beschreibung der Entwicklungsstadien	22
3.1.3.	Identifizierung der Flavonoide und Säuren	23
3.1.3.1.	Bisherige Kenntnis der flavonoiden Inhaltsstoffe und Säuren	23
3.1.3.2.	Identifizierung der bekannten Inhaltsstoffe	24
3.1.3.3.	Identifizierung der unbekannten Inhaltsstoffe	24
3.1.3.3.1.	Quercetin-galacturonid	24
3.1.3.3.2.	Anthocyane	26
3.1.4.	Verteilung der gefundenen Flavonoide und Säuren auf die einzelnen Pflanzenteile	35
3.1.5.	Konzentrationsabhängigkeit der Verbindungen von Entwicklungszustand und Standort	36
3.1.5.1.	Quantitative Bestimmung der Inhaltsstoffe	36
3.1.5.2.	Standortsvergleich	36
3.1.6.	Auswertung der Ergebnisse	40
3.1.6.1.	Konzentrationsdiagramme von <i>Vaccinium myrtillus</i>	40
3.1.6.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse	53
3.2.	<i>Solidago virgaurea</i> L.	65
3.2.1.	Beschreibung der Standorte	65
3.2.2.	Beschreibung der Entwicklungsstadien	70
3.2.3.	Identifizierung der Flavonoide und Zimtsäure-derivate	70
3.2.3.1.	Bisherige Kenntnis der Inhaltsstoffe	70
3.2.3.2.	Identifizierung der bekannten Inhaltsstoffe	71
3.2.3.3.	Identifizierung weiterer Inhaltsstoffe	72
3.2.3.3.1.	Quercetin- β -arabinosid	72
3.2.3.3.2.	Cyanidin-glucosid	72
3.2.4.	Verteilung der gefundenen Flavonoide und Säuren auf die einzelnen Pflanzenorgane	73

3.2.5.	Konzentrationsabhängigkeit der Verbindungen von Entwicklungszustand und Standort	73
3.2.5.1.	Quantitative Bestimmung der Inhaltsstoffe	73
3.2.5.2.	Standortsvergleich	73
3.2.6.	Auswertung der Ergebnisse	77
3.2.6.1.	Konzentrationsdiagramme von <i>Solidago virgaurea</i>	77
3.2.6.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse	87
3.3.	<i>Sorbus aucuparia</i> L.	99
3.3.1.	Beschreibung der Standorte	99
3.3.2.	Beschreibung der Entwicklungsstadien	102
3.3.3.	Identifizierung der Flavonoide und Säuren	102
3.3.3.1.	Bisherige Kenntnis der Inhaltsstoffe	102
3.3.3.2.	Identifizierung der bekannten Inhaltsstoffe	103
3.3.3.3.	Identifizierung der unbekannten Inhaltsstoffe	104
3.3.3.3.1.	Quercetin-3-rhamnoglucosid (Rutin), Glykosid A	105
3.3.3.3.2.	Quercetin-glucosid, Glykosid B	105
3.3.4.	Verteilung der gefundenen Flavonoide und Säuren auf die einzelnen Pflanzenteile	106
3.3.5.	Konzentrationsabhängigkeit der Verbindungen von Entwicklungszustand und Standort	107
3.3.5.1.	Quantitative Bestimmung der Inhaltsstoffe	107
3.3.5.2.	Standortsvergleich	107
3.3.6.	Auswertung der Ergebnisse	110
3.3.6.1.	Konzentrationsdiagramme von <i>Sorbus aucuparia</i>	110
3.3.6.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse	115
4.	Diskussion	129
4.1.	Konzentration der verschiedenen Pflanzen- stoffe in den verschiedenen Pflanzenorganen; Organspezifität einzelner Verbindungen	129
4.2.	Stofftransport oder eigenständige Synthese in den einzelnen Pflanzenorganen?	131
4.3.	Parallelität der Konzentrationsschwankungen in verschiedenen Organen; Parallelität der Konzentrationsschwankungen der einzelnen Verbindungen	132
4.4.	Der Umsatz von Flavonolen, Anthocyanen und Zimtsäurederivaten	134

4.5.	Die Abhängigkeit der Sekundärstoffkonzentration vom Entwicklungszustand der Pflanzen	135
4.5.1.	Flavonole	135
4.5.2.	Anthocyane	137
4.5.3.	Säuren	137
4.6.	Einfluß von Standortsfaktoren auf den absoluten Gehalt der untersuchten sekundären Pflanzenstoffe	138
4.7.	Konsequenzen für chemotaxonomische Untersuchungen	141
5.	Zusammenfassung	143
6.	Literaturverzeichnis	149
7.	Anhang (Tabellen)	153
	Meßergebnisse von <i>Vaccinium myrtillus</i> ; Tab. 44 - 49 ;	
	Meßergebnisse von <i>Solidago virgaurea</i> ; Tab. 50 - 54 ;	
	Meßergebnisse von <i>Sorbus aucuparia</i> ; Tab. 55, 56 ;	

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Es gehört zu unseren täglichen Wahrnehmungen, daß das Erscheinungsbild der Pflanzen von ihrem Entwicklungszustand abhängig ist. Wesentlich weniger geläufig ist es, daß auch die primären Produkte ihres Stoffwechsels mit der Entwicklung der Pflanze variieren; das bekannteste Beispiel hierfür ist die vornehmliche Produktion von Baustoffen zu Beginn einer Vegetationsperiode und von Speicherstoffen an deren Ende. Eindeutige Belege für eine Umschaltung des Primärstoffwechsels mit dem Entwicklungszustand wurden von DITTRICH und KANDLER (14) bei Fichtennadeln und von Schilling (57) bei Ahornblättern gefunden; in beiden Fällen ist während der Blattentfaltung Chinasäure das dominierende Photosyntheseprodukt, während in den adulten Blättern hauptsächlich Saccharose und Stärke gebildet werden. Weiterhin konnten SENSER et al. (62) zeigen, daß Fichtennadeln zu Beginn der winterlichen Trockenperiode neben Saccharose plötzlich eine beachtliche Menge an Zuckern der Raffinosefamilie aufbauen, also von Zuckern, deren Bildung im Frühjahr und Sommer kaum zu beobachten ist.

Diese beispielhaft herausgegriffenen Befunde zeigen deutlich eine Steuerung des Stoffwechsels durch den Entwicklungszustand der Pflanze; bei den genannten Verbindungen handelt es sich aber vornehmlich um solche, die einen raschen und mengenmäßig bedeutenden Umsatz zeigen, also um sog. "primäre" Stoffwechselprodukte.

Es erhebt sich die Frage, ob die Synthese von Pflanzenstoffen, die nur in geringem Umfang produziert werden und keinen auffälligen Metabolismus zeigen (die sog. "sekundären" Pflanzen-

stoffe), ebenfalls eine entwicklungsabhängige Steuerung erkennen läßt. Verschiedene Befunde deuten darauf hin, daß dies tatsächlich der Fall ist. So fand KIRCHER (37) in verschiedenen alten Gliedern von Kakteen auch deutlich verschiedene Konzentrationen an Sterinen, Alkaloiden und Fettsäuren. SCHULTZ (61) zeigte einen deutlichen Jahresgang der Konzentrationen von Chlorophyll a und b, Lutein und β -Carotin in Blättern von *Vaccinium myrtillus*. Entsprechendes gilt auch für die herzwirksamen Digitalisglykoside in Blättern von *Digitalis lanata*, die zur Blütezeit in maximaler Konzentration vorliegen (BALBAA et al.(1)). Daß der Entwicklungszustand der Pflanzen nicht nur Einfluß auf die Konzentration sekundärer Pflanzenstoffe hat, sondern auch die qualitative Zusammensetzung des Sekundärstoffmusters beeinflusst, geht aus weiteren Untersuchungen hervor: So zeigte DITTRICH (15), daß die Bildung von Flavonolglykosiden bei *Picea excelsa* auf die Zeit des Nadelaustriebes beschränkt ist, während die Synthese eines Acetophenonglucosids und zweier Stilbenglucoside erst später einsetzt und vor allem in den Wintermonaten zu beobachten ist. Eine Veränderung der Zusammensetzung des Flavonoidmusters mit dem Entwicklungszustand fanden auch STAUDE und REZNIK (55) in den Blättern von *Corylus avellana*. Es hat sich aber gezeigt, daß für solche Untersuchungen immer nur vergleichbare Pflanzenorgane herangezogen werden sollten, da verschiedene Organe der gleichen Pflanze verschiedene Sekundärstoffmuster aufweisen können (RUMPENHORST (51), REZNIK und MENSCHICK (50)).

Untersuchungen, wie sie bis jetzt beschrieben wurden, müssen, um aussagekräftig zu sein, natürlich mit Pflanzen des gleichen Standortes durchgeführt werden, da es durchaus vorstellbar ist, daß Standortsfaktoren den Metabolismus von Sekundärstoffen beeinflussen.

Einen Hinweis hierauf lieferte BERGMANN et al.(5), der bei seinen Untersuchungen an Kaffeepflanzen phytochemische Unterschiede zwischen Sonnen- und Schattenpflanzen fand. Unterschiedliche Sekundärstoffmuster von artgleichen Pflanzen verschiedener Herkunft, sind auch von anderen Autoren beschrieben worden (BORNKANN (10), FLAKE et al.(19), GLENNE et al.(23)). Allerdings ist hierbei nicht mit Sicherheit festgestellt worden, daß es

sich immer um Individuen der gleichen Rasse handelt.

In der vorliegenden Arbeit sollten nun gezielte Untersuchungen darüber angestellt werden, inwieweit Standortsvarianz Sekundärstoffmuster und -konzentrationen beeinflussen kann. Dazu war es erforderlich, jeweils den Jahresgang der Konzentration der identifizierten Pflanzenstoffe getrennt in den einzelnen Pflanzenorganen zu verfolgen; untersucht wurden Zimtsäuren und Flavonoide, da sie sich chromatographisch relativ gut isolieren und photometrisch gut quantifizieren lassen.

Um einigermaßen beurteilen zu können, inwieweit die so gewonnenen Ergebnisse verallgemeinert werden können, wurden die Untersuchungen an 3 verschiedenen Pflanzenarten durchgeführt, die - im oberbayerischen Raum - an möglichst unterschiedlichen Standorten wachsen. Untersuchungsobjekte waren:

1. *Vaccinium myrtillus* L. (Heidelbeere)
2. *Solidago virgaurea* L. (Goldrute)
3. *Sorbus aucuparia* L. (Eberesche).

Die beiden ersten Arten bevorzugen zwar allgemein saurere Böden, kommen jedoch nach unseren Erfahrungen auch auf Kalkgestein vor. *Sorbus aucuparia* stellt an den Boden keine besonderen Ansprüche und ist auch in größeren Höhen der Alpen noch anzutreffen.

Um Gewähr zu haben, daß das Untersuchungsmaterial von möglichst unterschiedlichen Standorten stammte, mußten diese nach pflanzenökologischen und -soziologischen Merkmalen charakterisiert werden.

Nachdem in den letzten Jahren die Erfassung phytochemischer Merkmale für taxonomische und systematische Fragestellung zunehmende Bedeutung erlangt hat, sollten die vorliegenden Untersuchungen auch Hinweise darauf liefern, inwieweit bei chemotaxonomischen Arbeiten der Entwicklungszustand und Standort des bearbeiteten Materials sowie die Verwendung gleicher Pflanzengewebe berücksichtigt werden muß.

2. Material und Methoden

2.1. Pflanzenmaterial

2.1.1. Aufbereitung des Pflanzenmaterials

Die zur Untersuchung benötigten Pflanzen wurden an den Standorten I - VIII (s. 3.1.1., 3.2.1., 3.3.1.) gesammelt und spätestens nach 4 Stunden (= Zeitspanne für den Rückweg von dem entferntesten Standort IVa) eingefroren.

Vor der Weiterverarbeitung wurde das Material gefriergetrocknet; anschließend wurden die einzelnen Pflanzenorgane getrennt mit einem Ultraturax Type T 45 (Firma Janke und Kunkel) zu einem mittelfeinen Pulver zerkleinert.

2.1.2. Extraktion des Pflanzenmaterials

2.1.2.1. Flavonole und Säuren

Zur Gewinnung der Flavonolglykoside und der Säuren wurde das gepulverte Pflanzenmaterial in einer Soxhleth-Apparatur mit 90 prozentigem, wässrigen Methanol erschöpfend extrahiert ((56) verändert) und der Auszug anschließend am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 40°C zur sirupösen Konsistenz eingeeengt.

Der Sirup wurde dann in wenig Wasser aufgenommen und die wasserunlöslichen Bestandteile (Chlorophyll, Fette, Carotinoide) mit einer CORVALL Superspeed (RC-2B) Zentrifuge bei ca 20 000 g ab zentrifugiert. Der Niederschlag wurde solange (ca 5 mal) mit heißem Wasser gewaschen, bis man einen farblosen Überstand erhielt. Alle Überstände wurden vereinigt. Der so gewonnene wässrige, die Säuren und Flavonolglycoside enthaltende Extrakt wurde eingefroren und im Hochvakuum gefriergetrocknet. Er diente als Ausgangssubstanz für die Isolierung, Identifizierung

und quantitative Bestimmung der einzelnen Substanzen.

2.1.2.2. Laubblattanthocyane von *Vaccinium myrtillus*

Die Laubblattanthocyane wurden in einem gesonderten Extraktionsschritt vor Herstellung des Methanolauszuges abgetrennt. Da es sich bei den Anthocyanen ebenfalls um wasserlösliche Glycoside handelt, wurden die fein pulverisierten Laubblätter in einem 1. Schritt mit CO_2 -haltigem Wasser erschöpfend extrahiert und der anthocyanhaltige wässrige Extrakt sofort gefriergetrocknet; er wurde später mit dem nach methanolischer Extraktion gewonnenen Zentrifugat vereinigt.

2.1.2.3. Fruchthanthocyane

0,2 - 0,5 g gefriergetrocknete Früchte wurden mit ca 5 g groben Glaspulver (0,3 mm) vermengt, in einer Zelmühle (der Firma Bühler, Tübingen) unter Zugabe von 1 ml 0,01n salzsaurem MeOH 30 min zerschlagen und dann mit dem gleichen Lösungsmittel erschöpfend extrahiert.

2.2. Isolierung und Identifizierung der Inhaltsstoffe

2.2.1. Chromatographie der Flavonolglykoside, Säuren und Hydrolysenprodukte

Die Isolierung der Flavonoide, ihrer Hydrolysenprodukte, sowie der Säuren erfolgte papierchromatographisch in verschiedenen Fließmittelgemischen. Besonders geeignet erwies sich Schleicher & Schüll 2045 b Chromatographiepapier (46).

Es wurde bei 24°C absteigend chromatographiert.

Folgende Fließmittelgemische wurden verwendet:

(I) Eisessig : H_2O = 2 : 98 (v/v)

(II) n-Butanol - H_2O (Lsg.1) : Propionsäure - H_2O (Lsg.2)
= 1 : 1 (v/v)

Lsg.1: n-Butanol : H_2O = 750 : 50 (v/v)

Lsg.2: Propionsäure : H_2O = 352 : 448 (v/v)

(III) Aethylacetat : Ameisensäure : H_2O = 100 : 20 : 30 (v/v)

(IV) n-Butanol : Pyridin : H₂O : Eisessig = 60 : 40 : 30 : 3
(v/v)

Für die 2-dimensionale Chromatographie wurden die Fließmittelgemische zu folgenden Systemen kombiniert:

System 1 : (II) + (I)

System 2 : (III) + (I)

2.2.2. Chromatographie der Anthocyane

Sollten größere Substanzmengen getrennt werden, dann wurde auf Whatmanpapier Nr. 3 MM absteigend bei 24°C chromatographiert.

Für R_f-Wertvergleiche wurde Whatmanpapier Nr. 1 benutzt.

Folgende Fließmittelgemische wurden verwendet (24):

(V) Eisessig : HCl_{konz} : H₂O = 30 : 3 : 10 (v/v) "Forestal"

(VI) n-Butanol : Eisessig : H₂O = 4 : 1 : 5 (v/v) "B E W"
(Verwendet wird nur die Oberphase.)

(VII) HCl_{konz} : H₂O = 3 : 97 (v/v) "1% HCl"

(VIII) Ameisensäure : HCl_{konz} : H₂O = 5 : 2 : 3 (v/v) "Formic"

(IX) H₂O : Eisessig : 12n-HCl = 82 : 15 : 3 (v/v) "HAc-HCl"

(X) n-Butanol : 2n-HCl = 1 : 1 (v/v) "BuHCl"

Verwendet wird die Oberphase; die Chromatogramme werden jedoch vor der Chromatographie mit der wässrigen Unterphase 24 Stdn equilibriert.

2.2.2.1. Säulenchromatographische Reinigung der Anthocyane

Zur eindeutigen Bestimmung der Zuckeranteile der papierchromatographisch getrennten Anthocyane war vor der Hydrolyse eine Abtrennung von gelösten Papierbestandteilen erforderlich, da diese bei der Säurehydrolyse Glucose, Galactose, Arabinose und etwas Xylose liefern.

Die Reinigung der in saurer Lösung befindlichen Anthocyane erfolgte durch Adsorption der Pigmente an Amberlite IR-120 Ionenaustauscher (25-50 mesh) in der H⁺-Form. Die Ionenaustauschersäule (Durchmesser 0,5 cm; Länge 2 cm) wurde ca 4 Stdn lang mit Wasser gewaschen. Die Elution der Anthocyane erfolgte dann mit 100 ml 0,1n-HCl/Aethanol (1:1) v/v.

2.2.3. Hochspannungselektrophorese zur Reinigung und Identifizierung der Zuckerkomponenten

- a) Die Befreiung des Säurehydrolysats von der Säure gelingt durch Abblasen meist nicht vollständig. Da die Säure bei der chromatographischen Identifizierung der Zuckerkomponenten stört, wurde das Reaktionsgemisch jeweils nach erfolgter Hydrolyse der Hochspannungselektrophorese zu folgenden Bedingungen unterworfen:

Puffer I : Ammoniumformiatpuffer (32)

0,2 M; pH 3,7; 27 V/cm; 8°C; 120 min;

Säure und Salze wandern, die Zucker nicht.

- b) Bei der Identifizierung von Quercetin-3-galacturonid wurde die Glykosidkomponente u.a. auch mit Hilfe der Hochspannungselektrophorese unter folgenden Bedingungen näher charakterisiert:

Puffer I : Wie oben.

Puffer II: Natriumboratpuffer (75)

0,05 M; pH 9,2; 55 V/cm; 30°C; 5 Stdn;

Als Träger diente immer Whatmanpapier Nr. 1 .

2.2.4. Lokalisation der Substanzen auf den Papierchromatogrammen und Papierpherogrammen

2.2.4.1. Flavonolglykoside und Säuren

Die Flavonole, Flavonol-3-glykoside und Säuren wurden auf den unbehandelten Chromatogrammen im langwelligen UV-Licht (350 nm) lokalisiert (41,42):

Flavonole fluoreszieren bei 350 nm gelb bis grünlichgelb.

Flavonol-3-glykoside absorbieren UV-Licht; es entstehen dunkle Flecken.

Chlorogensäuren und Kaffeesäure fluoreszieren bei 350 nm leuchtend blau.

Außerdem wurden folgende Reagenzien zur Identifizierung verwendet:

NH₃-Dampf unter langwelligem UV-Licht (350 nm); (42).

Aluminiumchlorid (kristallwasserhaltig), 2%ige Lösung in MeOH;
Betrachtung der Chromatogramme nach 5 min Trocknen bei 110°C;
(46).

Basisches Bleiacetat, 20%ige Lösung in Wasser; (56).

Betrachten der Chromatogramme im UV-Licht (350 nm) und im Tageslicht.

2.2.4.2. Anthocyane

Sie sind bereits im Tageslicht deutlich durch ihre blaue bis rote Färbung zu erkennen.

Im langwelligem UV-Licht (350 nm) fluoreszieren sie je nach Aglykon und Verglykosidierung in verschiedenen Orange- bis Rottönen.

2.2.4.3. Zucker und Uronsäuren

Zucker und Uronsäuren wurden folgendermaßen lokalisiert:

Durch Behandeln mit alkalischem AgNO₃; (74).

Besprühen mit Anilin-Phthalsäure; (47).

Betrachtung der Chromatogramme nach 5 min Trocknen bei 110°C.

Cochromatographie mit radioaktiven Testzuckern und Radioautographie der Papierchromatogramme.

2.3. Quantitative Bestimmung der Einzelsubstanzen

Soweit eine ausreichende Trennung der Einzelsubstanzen mit rein chromatographischen Methoden möglich war (bei den meisten Flavonoiden und den Säuren), wurden sie nach Elution aus den Chromatogrammen direkt nach einer der unten (2.3.2. und 2.3.3.) beschriebenen photometrischen Methoden quantitativ bestimmt. Da die Flavonolglykoside Quercetin-β-glucosid und Quercetin-β-galactosid auf chromatographischem Wege nicht getrennt werden konnten, wurde das chromatographisch isolierte Glykosidgegemisch der Säurehydrolyse (2.3.1.) unterzogen und die Menge der dabei gewonnenen Zuckerkomponenten (Glucose und Galactose)

enzymatisch (s. 2.3.3.) bestimmt.

2.3.1. Säurehydrolyse

Die nach (2.2.) isolierten Flavonolglykoside (Isoquercitrin, Hyperosid) wurden in einer modifizierten Methode nach HARBORNE (25) sauer hydrolysiert.

Dafür wurde die methanolische Lösung der von den Chromatogrammen eluierten Flavonolglykoside (1,0 ml Lösung) mit konz. HCl auf 2n eingestellt und 30' im Wasserbad bei 80°C unter Rückfluß erhitzt. Das Hydrolysat wurde anschließend bei 30°C durch einen Luftstrom von der Säure befreit. Zur völligen Entfernung der Säure wurde noch zweimal mit Aethanol aufgenommen und im Luftstrom eingetrocknet. Der Rückstand konnte dann direkt für die enzymatische Zuckeranalyse eingesetzt werden.

Für qualitative Untersuchungen (Identifizierung von Flavonol- und Anthocyan glykosiden) wurde mit einer Mischung von 5n-HCl : Aethanol = 1 : 1 im zugeschmolzenen Glasröhrchen 30 - 45 min bei 100°C hydrolysiert. Die Hydrolysenprodukte wurden dann wie oben von der Säure befreit. Weitere Reinigungsschritte s. 2.2.3.

2.3.2. Spektralphotometrische Bestimmung

Die unter langwelligem UV-Licht markierten, unbehandelten Substanzen wurden in der Regel mit Methanol p.a. (die Anthocyane mit 0,01% HCl-MeOH) aus den Papierchromatogrammen eluiert, mit Elutionsmittel je nach der vermuteten Substanzkonzentration verdünnt und in einem Beckman DU Spektralphotometer bei dem substanzspezifischen Absorptionsmaximum photometriert. Als Blindwert diente das Eluat einer substanzfreien Zone des Chromatogramms.

Aus der gemessenen Extinktion (E^x) wurde die Extinktion (E) pro Gramm Trockengewicht berechnet und dann mittels eines Extinktionskoeffizienten (ϵ) auf mg Substanz pro Gramm Trockengewicht umgerechnet.

Um den effektiven Extinktionskoeffizienten zu ermitteln, wurde eine genau definierte Menge der betreffenden Substanz dem gleichen chromatographischen Trennungsgang unterzogen, der auch für die zu prüfende Substanz Anwendung finden sollte. Der Ex-

tinktionskoeffizient wurde dann folgendermaßen berechnet:

$$(1) \quad \xi = \frac{E^x}{c \times d} \quad (\text{mg} \times \text{cm})^{-1}$$

E^x = Gemessene Extinktion

c = Testsubstanzkonzentration (mg/ml)

d = Schichtdicke der Küvetten (1 cm)

ξ = Extinktionskoeffizient

Die Extinktion (E) pro Gramm Trockengewicht einer chromatographisch isolierten Substanz wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$(2) \quad E/gTg = \frac{E^x \times G_{\text{Extr.}}}{G_{\text{chrom}} \times Tg}$$

E = Extinktion

E^x = Gemessene Extinktion

$G_{\text{Extr.}}$ = Gewicht des Pflanzenextraktes

G_{chrom} = Gewicht des chromatographierten Extraktes

Tg = Trockengewicht des für die Extraktion verwendeten Pflanzenmaterials

Aus den Gleichungen (1) und (2) konnte das Gewicht der isolierten Substanz (G), bezogen auf das Trockengewicht des Organs (mg/gTg), bestimmt werden:

$$(3) \quad G = \frac{E}{\xi} \quad (\text{mg/gTg})$$

G = Gewicht der Substanz in mg pro Gramm
Trockengewicht des Pflanzenmaterials

2.3.3. Densitometrie

Besonders niedrige Substanzkonzentrationen (Anthocyane in *Solidago virg.*) wurden densitometrisch gemessen.

Gerät : Vitatron Universal-Densitometer TLD 100
mit Vitatron Linearschreiber UR 400

Meßmethode : Durchlicht

Filter : 525 nm, Flüssigkeitsfilter

Vorschub : 3 cm/min

Nullwert : 1 Einheit/sec

Geeicht wurde das Gerät, indem deutliche Anthocyanflecken nach der densitometrischen Messung eluiert und die Extinktion im Spektralphotometer bestimmt wurde. Division der beiden Werte ergab den Umrechnungsfaktor (F), mit dem die Densitometerwerte zu multiplizieren waren.

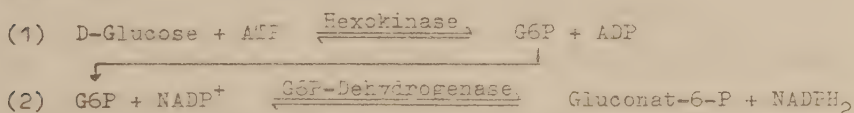
$$(4) \quad F = \frac{\text{Densitometereinheiten}}{\text{Extinktion}}$$

2.3.4. Enzymatische Bestimmung von Glucose und Galactose

2.3.4.1. Bestimmung von Glucose

Die enzymatische Glucose-Bestimmung wurde nach der bei BERGMEYER (6) beschriebenen Methode durchgeführt.

Prinzip:

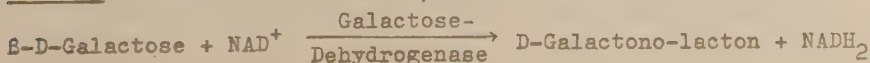


Die NADPH_2 -Zunahme, gemessen an der Extinktionsänderung bei 340 nm, ist der Glucose-Menge proportional.

2.3.4.2. Bestimmung von Galactose

Die enzymatische Galactose-Bestimmung erfolgte nach der Methode von KURZ und WALLENFELS (BERGMEYER (7)) mit Galactose-Dehydrogenase.

Prinzip:



Die Zunahme der NADH_2 -Menge, gemessen an der Extinktionsänderung bei 340 nm, ist der Galactose-Menge proportional.

2.4. Methoden zur Charakterisierung der Standorte

Um möglichst große Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten hinsichtlich ihrer Bodenbeschaffenheit und der klimatologischen Gegebenheiten zu erhalten, wurden Standorte sowohl in den Niederungen des Alpenvorlandes, als auch in den Bayerischen Alpen ausgewählt.

2.4.1. Lagebestimmung

Zur Bestimmung der geographischen Lage der einzelnen Standorte dienten die topographischen Karten (1:25 000) von:

Königsdorf Nr. 8134 : Standort (V);
Penzberg Nr. 8234 : Standort (I, VIII);
Miesbach Nr. 8237 : Standort (II, III);
Josephsthal Nr. 8337/8437: Standort (IVa, IVb, IVc, VI, VII);

Die Höhe über NN wurde an den einzelnen Standorten direkt mit einem automatischen Höhenmeßgerät bestimmt.

2.4.2. Bodenuntersuchungen

2.4.2.1. Humusqualität

Zur Beurteilung der Humusqualität wurde das C/N-Verhältnis herangezogen. Bekanntlich haben Humusschichten mit einem hohen Stoffumsatz ein enges C/N-Verhältnis, solche mit schlechtem Umsatz der organischen Substanz ein weites (SCHEFFER/SCHACHT-SCHABEL (54)).

Da es sich bei allen untersuchten Standorten um "natürliche", d.h. nicht gedüngte handelt, konnte bei der Stickstoffbestimmung der Nitratstickstoff vernachlässigt werden.

Der Aminostickstoffgehalt wurde nach der KJELDAHL-Methode (69) bestimmt:

Einwaage von ca 2,00 g Trockenboden, Aufschluß mit Selenreaktionsgemisch und konz. H_2SO_4 , Titration des bei Wasserdampfdestillation erhaltenen Ammoniaks.

Die Messung des Kohlenstoffgehaltes (C) wurde nach der Methode der nassen Veraschung durch Kaliumdichromat in H_2SO_4 mit anschließender photometrischer Bestimmung des gebildeten Cr^{+++} durchgeführt (69,18). Die Einwaage betrug 0,2 - 0,5 g des bei $105^\circ C$ getrockneten Bodens.

2.4.2.2. Bestimmung der Bodenreaktion

An den frischen Bodenproben wurden die pH-Messungen in wässriger Suspension mit einem PUSL Leitfähigkeitsmeßgerät Type I 21 mit Glaselektrode durchgeführt.

Dazu wurden etwa 0,5 g gesiebten Bodens und 10 ml destillierten Wassers zusammen gegeben, kräftig geschüttelt und dann der pH-Wert nach Erreichen eines konstanten Wertes bestimmt.

2.4.2.3. Bestimmung der Feldkapazität

Ca 10 - 20 g frischer Boden wurde genau gewogen und 48 Std bei $105^\circ C$ getrocknet. Anschließend wurde das Trockengewicht bestimmt. Aus dem Gewichtsverlust wurde dann der ursprüngliche Wassergehalt und damit die Feldkapazität berechnet.

2.4.3. Klimatologische Untersuchungen

2.4.3.1. Bodentemperaturen

Die Temperaturen in den verschiedenen Tiefen des Bodens (in der Regel 5 cm, 15 cm, 25 cm) wurden mit einem geeichten Bodenthermometer gemessen, indem jeweils nach ca 3 min die Temperaturen abgelesen wurden. (Meßzeit: 11 - 14^h)

2.4.3.2. Lichtmessungen

Die Lichtmessungen wurden mit einem Luxmeter durchgeführt. Um dabei jeweils die tatsächliche Belichtung zu erfassen, wurde die lichtempfindliche Photozelle in Blatthöhe der einzelnen

Pflanzen und im gleichen Winkel wie diese zur einfallenden Strahlung gehalten. Die eingestrahlte Lichtmenge ist in Lux $\times 10^3$ angegeben. Die Messungen wurden in der Regel in der Zeit des höchsten Sonnenstandes ($11 - 14^h$) vorgenommen. Infolge einer mehr oder weniger starken Eigenbeschattung, oder einer Beschattung durch Bäume (z.B. Wald) und Sträucher, wurden an den meisten Standorten jeweils die Grenzwerte der niedrigsten und der maximalen Lichtmenge angegeben. Bewölkter Himmel wurde in den entsprechenden Tabellen gesondert gesondert gekennzeichnet (bewölkt = * ; stark bewölkt = **).

3. E r g e b n i s s e

3.1. Vaccinium myrtillus L.

3.1.1. Beschreibung der Standorte

1. Eizenberger Weiher (Osterseen-Gebiet)

Lage: Meßtischblatt 8234 - Penzberg: 44 51950 Rechts

52 94000 Hoch

Höhe: 615 m; Neigung: 5° SO

Tab.1: Charakterisierung des Bodens

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
0- 2 cm	4,6	44,8	2,6	17,4	Streuaufgabe aus Gras- und Moosresten
2-10 cm	4,6	42,2	2,4	17,4	Bohumus , relativ stark durchwurzelt, braun
unter 10 cm	4,6	40,7	2,3	17,3	Schwarzer Torfboden, von wenigen starken Wurzeln durchzogen

Tab.2: Jahresgänge:

A) Bodentemperaturen (°C)

Tiefe	10.10. 1969	7.6. 1970	19.7. 1970	18.8. 1970	7.9. 1970	30.9. 1970	18.11. 1970	22.3. 1971
5 cm	12,3	14,0	18,0	12,5	16,0	11,0	5,0	4,5
15 cm	10,7	11,5	17,0	12,0	14,0	10,0	4,5	3,5
25 cm	9,5	10,5	14,5	11,5	13,0	10,0	3,0	3,0

B) Wassergehalt %

2-10 cm	74,7	73,6	79,5	86,2	73,3	74,7	75,8	80,1
10-20 cm	80,9	78,9	78,9	83,5	77,2	80,9	80,1	85,4

C) Lichtmessung **)

Lux $\times 10^3$	7-8	30-40	40-50	25-30	50-60	7,5-10	7-8	30-40
-------------------	-----	-------	-------	-------	-------	--------	-----	-------

*) bewölkt; **) stark bewölkt;

Pflanzendecke:

Betula pubescens Ehrh.; Succisa pratensis Moench; Calluna vulgaris (L.) Hull.; Vaccinium myrtillus L.; Vaccinium vitis idaea L.; Vaccinium uliginosum L.; Molinia coerulea (L.) Moench; Deschampsia flexuosa (L.) Trin.; Pinus silvestris L.; Picea abies (L.) Karst.; Rhamnus cathartica L.; Sorbus aucuparia L.; Potentilla erecta (L.) Räusch. Dryopteris austriaca ssp. dilatata (Hoffm.) Sch. et Thell.; Dicranodontium longirostre (Stark) Schpr.; Leucobryum glaucum (L.) Schpr.; Polytrichum formosum Hedw.; Sphagnum medium Limpr.; Sphagnum cymbifolium Ehrh.

Gesellschaft:

Betuletum pubescentis.

II. Wald der montanen Stufe (Aurachtal, Schlierseer Berge)

Lage: Meßtischblatt 8237 - Miesbach: 44 92500 Rechts

52 84650 Hoch

Höhe: 740 m; Neigung: 0°

Tab.3: Charakterisierung des Bodens

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
0-1 cm					Streuauflage aus Nadeln und Moosresten
1-6 cm	6,4	13,1	0,83	15,8	Mullhumus, krümelig, stark durchwurzelt, dunkel-graubraun mit sandigem Lehm
6-20 cm	7,1	10,8	0,76	14,1	humoser, sandiger Lehm, z.T. etwas geschichtet, kantig brechend, humusreich, gelb-braun-grau;
unter 20 cm	7,0	7,0	0,55	12,8	s. oben; humos;

Bemerkung: Die Trennung der Horizonte ist unscharf

Tab. 4: Jahresgänge

A) Bodentemperaturen (°C)

	8.10. 1969	31.5. 1970	27.6. 1970	3.8. 1970	19.8. 1970	9.9. 1970	7.10. 1970	30.10. 1970	5.4. 1971
Tiefe									
5 cm	9,3	10,7	12,0	13,5	12,5	12,8	9,0	6,5	5,7
15 cm	8,4	10,3	11,5	13,0	12,0	12,0	8,0	5,5	5,0
25 cm	7,9	9,4	10,0	12,0	11,0	11,0	6,0	3,3	3,5

B) Wassergehalt (%)

Meßbereich									
-10 cm	40,8	65,8	36,3	39,0	59,1	36,7	40,5	50,6	66,8
10-20 cm	43,2	60,3	34,8	36,9	59,3	35,1	39,7	48,3	65,4
20-	40,1	55,4	29,1	33,5	56,0	30,9	36,5	47,2	63,0

C) Lichtmessung

	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)
Lux $\times 10^3$	3-4	1,2-2	2-3	3-4	1-2	3-5	1-5	1-3	1-2

*) bewölkt; **) stark bewölkt;

Pflanzendecke:

Acer campestre L.; *Vinca minor* L.; *Lonicera xylosteum* L.;
Cardamine trifolia L.; *Carex alba* Scop.; *Vaccinium myrtillus* L.;
Mercurialis perennis L.; *Gentiana asclepiadea* L.; *Deschampsia*
flexuosa (L.) Trin.; *Brachypodium silvaticum* Huds.; *Aposeris*
foetida (L.) Less.; *Polygonatum verticillatum* (L.) All.;
Maianthemum bifolium (L.) Schm.; *Picea abies* (L.) Karst.;
Abies alba Mill.; *Athyrium filix-femina* (L.) Roth.; *Astrantia*
major L.

Gesellschaft:

Aposerido fagetum (Fichten-Tannenforst als Ersatzgesellschaft).

III. Moor der montanen Stufe (Aurachtal, Schlierseer Berge)

Lage: Meßtischblatt 8237 - Miesbach: 44 91000 Rechts
52 84750 Hoch

Höhe: 775 m; Neigung: 0°

Tab.5: Charakterisierung des Bodens

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
0-10 cm	3,95	50,3	3,2	15,8	Hochmoortorf, hell- braun, locker, stark durchwurzelt
10-20 cm	3,95	49,7	2,85	17,4	Hochmoortorf, dunkel- braun, schwach durch- wurzelt
unter 20 cm	3,90	48,9	2,75	17,8	s.o.

Tab.6: Jahresgänge

A) Bodentemperaturen (°C)

Tiefe	7.6. 1970	7.7. 1970	3.8. 1970	19.8. 1970	9.9. 1970	7.10. 1970	30.10. 1970	5.4. 1971
5 cm	13,7	14,0	20,3	15,4	17,2	11,1	5,2	5,6
15 cm	13,2	12,5	18,5	14,6	15,8	9,1	4,0	4,6
20 cm	12,5	11,0	16,2	12,5	12,1	8,3	3,5	3,8

B) Wassergehalt (%)

10 cm	70,7	64,0	66,2	86,9	70,0	71,5	70,4	87,1
10-20 cm	73,2	69,8	72,4	86,1	79,2	75,8	76,3	87,3

C) Lichtmessung

Lux x10 ³	40	60	80	25	70	50	50	40
----------------------	----	----	----	----	----	----	----	----

**) stark bewölkt;

Pflanzendecke:

Betula pubescens Ehrh.; *Vaccinium myrtillus* L.; *Vaccinium uliginosum* L.; *Calluna vulgaris* (L.) Hull.; *Molinia coerulea* (L.) Moench.; *Picea abies* (L.) Karst.; *Rhamnus frangula* L.; *Melampyrum pratense* L.; *Polytrichum strictum* Hedw.; *Pleurozium schreberi* (Willd.) Mitt.

Gesellschaft:

Vaccinio uliginosi-Mugetum (durch Moorentwässerung z.T. etwas trockener).

IV. Krummholzstufe der Kalkalpen (Brecherspitze, Schlierseer Berge)

a) N - exponierter Hang

Lage: Meßtischblatt 8337 - Josefthal : 44 90450 Rechts

52 82150 Hoch

Höhe: 1 635 m; Neigung: 15-20° Nord

Tab.7: Charakterisierung des Bodens

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
1-5 cm					lockere Streuschicht aus Blättern, Gräsern
5-10 cm	4,25	41,1	1,47	28,0	Auflagehumus, schwach zersetzt, stark mit Wurzeln verfilzt, kaffeebraun
10-15 cm	4,55	40,9	1,47	27,8	stark zersetzter Humus, noch durchwurzelt (Vaccin. und Rhodod.), kaffeebraun
15-25 cm	4,8	32,3	1,30	25,3	stark zersetzter Humus, schwarzbraun, liegt dem Felsen auf; noch schwach durchwurzelt von Pinus mugo

Tab.8: Jahresgänge

A) Bodentemperaturen (°C)

Tiefe	8.10. 1969	7.6. 1970	7.7. 1970	3.8. 1970	19.8. 1970	9.9. 1970	7.10. 1970	30.10. 1970	29.4. 1971
5 cm	5,2	9,3	22,3	12,2	11,3	11,1	4,5	Schnee	Schnee
15 cm	5,2	8,5	15,1	11,1	10,2	9,0	4,0	Schnee	Schnee
25 cm	5,0	8,1	13,0	9,2	9,1	8,5	3,5	Schnee	Schnee

B) Wassergehalt (%)

-10 cm	76,5	79,7	78,6	84,3	75,8	68,5	Schnee	Schnee
10-20 cm	70,3	75,6	77,2	82,8	77,6	65,4	Schnee	Schnee

C) Lichtmessung

Lux $\times 10^3$	1,5-40	1,5-40	2-60	1-25	2,5-60	1,5-40	2-50	1,5-40
-------------------	--------	--------	------	------	--------	--------	------	--------

**) stark bewölkt;

Pflanzendecke:

Vaccinium myrtillus L.; Vaccinium vitis idaea L.; Rhododendron hirsutum L.; Pinus mugo Turra; Rosa pendulina L.; Hylocomium splendens, Hedw.;

Gesellschaft:

Rhododendron hirsuti - Mugetum

b) S - exponierter Hang

Lage: Meßtischblatt 8337 - Josefthal : 44 90000 Rechts

52 81150 Hoch

Höhe: 1620 m; Neigung: 25°Süd

Tab.9: Charakterisierung des Bodens

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
0-10 cm	5,3	19,4	1,02	19,1	keine Streuauflage, nur mit Kalk durchsetzter A-Horizont, stark humos, krümelig, schwärzlichbraun; liegt dem Felsen auf.
10-20 cm	7,1	24,2	1,36	17,8	

Tab.10: Jahresgänge

A) Bodentemperaturen (°C)

	8.10. 1969	7.6. 1970	7.7. 1970	3.8. 1970	19.8. 1970	9.9. 1970	7.10. 1970	30.10. 1970	29.4. 1971
Tiefe								Schnee	
5 cm	10,5	8,7	17,0	16,1	13,0	14,2	15,1		6,3
15 cm	10,5	7,9	15,2	14,2	13,0	12,5	12,3		5,4
20 cm	10,3	6,5	14,0	12,3	12,5	11,3	8,0		4,9

B) Wassergehalt (%)

- 10 cm	49,5	60,7	61,5	59,5	57,5	51,0	49,8	Schnee	64,0
10-20 cm	45,8	58,4	58,7	58,5	55,2	50,6	47,0		63,5

C) Lichtmessung

Lux $\times 10^3$	45-60	20-40	20-40	30-60	4-25	40-70	35-50	35-50	25-40
-------------------	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------

**) stark bewölkt;

Pflanzendecke:

Centaurea montana L.; Solidago virgaurea L.; Prenanthes purpurea L.;
 Vaccinium myrtillus L.; - vitis idaea L.; Erica carnea L.;
 Mercurialis perennis L.; Calamagrostis villosa Gmelin; Geranium
 silvaticum L.; Aposeris foetida (L.) Less.; Pinus mugo Turra;
 Sorbus chamaemespilus (L.) Cr.; Rubus saxatilis L.; Rosa pendulina
 L.; Potentilla erecta (L.) Räuschel; Pleurozium schreberi (Willd.)
 Mitt.; Hylocomium splendens Hedw.;

Gesellschaft:

Rhododendro-Vaccinietum.

3.1.2. Beschreibung der Entwicklungsstadien

Die Pflanzen wurden während der im folgenden aufgeführten Entwicklungsstadien gesammelt:

- 0a. Vor dem Laubabwurf; mit Herbestanthocyan; Herbst 1969.
- 1. Nach dem Laubabwurf; Herbst 1969.
- 2. Vor dem Blattaustrieb; Frühjahr 1970.
- 2a. Zu Beginn der Blattentwicklung; Frühjahr 1970.
- 3. Blattentwicklung abgeschlossen; Frühjahr 1970.
- 4. Blütezeit; Frühjahr 1970.
- 4a. Ende der Blütezeit, Fruchtknoten vorübergehend blau; Frühjahr 1970.
- 5. Mittelgroße, grüne Früchte; Frühsommer 1970.
- 5a. Ausgewachsene, jedoch noch grüne Früchte; Sommer 1970.
- 6. Reife, blaue Früchte; Sommer 1970.
- 6a. Überreife, abfallende Früchte; Herbst 1970.
- 7. Nach dem Abwerfen der Früchte; Herbst 1970.
- 7a. Beginn der Herbestanthocyanbildung; Herbst 1970.
- 8. Vor dem Laubabwurf, stark Herbestanthocyan haltig; Herbst 1970.
- 8a. Zu Beginn des Laubabwurfs; Herbst 1970.
- 9. Nach dem Laubabwurf; Herbst 1970.
- 10. Vor dem Blattaustrieb; Frühjahr 1971.

Die genauen Entnahmeterminale sind in den Tabellen 44 - 49 enthalten. Nach Möglichkeit wurden immer Pflanzen der Stadien 1 - 10 gesammelt. Gelegentlich mußte jedoch auch mit Material der mit dem Index a versehenen Entwicklungsstadien gearbeitet werden. Es wurden jeweils mehrere ganze Pflanzen entnommen und dann die einzelnen Organe (Stengel, Blätter, Blüten, Früchte sowie die unterirdischen Teile) getrennt aufgearbeitet.

3.1.3. Identifizierung der Flavonoide und Säuren

3.1.3.1. Bisherige Kenntnis der flavonoiden Inhaltsstoffe und Säuren

a) Flavonolglykoside

KRÖGER (39) erwähnt 1951 zum ersten Mal das Vorkommen von Flavonoiden in *Vaccinium myrtillus* L.. Etwa zur gleichen Zeit isolierten ICE und WENDER (35) aus den Blättern dieser Pflanze Quercetin, Quercetin-3-glucosid, Quercetin-3-rhamnosid, Quercetin-3-arabinosid, Quercetin-3-glucosylglucosid (evtl. Meratin) und ein Quercetin-rhamnosid, das jedoch nicht mit Quercitrin identisch sein soll.

SCHÖNERT (59) identifizierte das Kämpferol-3-glucosid in den Blättern und beschrieb außerdem das Vorkommen von Quercetin-3-galactosid in diesen Organen.

b) Anthocyane

Über das Anthocyanmuster der Heidelbeerfrüchte existieren in der neueren Literatur 3 Arbeiten: SUOMALAINEN u. ERIKSSON (70), SUOMALAINEN u. KERANEN (71) und CASOLI et al. (11). Der Vergleich dieser Arbeiten zeigt jedoch recht wenig Übereinstimmung (Delphinidin-glucosid, Petunidin-glucosid und Cyanidin-glucosid; von 10 weiteren Anthocyanen wurden Aglykon und Zuckerkomponente zwar bestimmt, doch ist keine Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der einzelnen Arbeitsgruppen festzustellen.).

Über die Anthocyane in den Blüten und Blättern (Ausnahme: Proanthocyane s. SCHÖNERT (59)) ist bisher nichts bekannt.

c) Phenolcarbonsäuren (Hydroxyzimtsäurederivate)

Über das Vorkommen der Phenolcarbonsäuren in *Vaccinium myrtillus* gibt es nur sehr wenige Untersuchungen. FETT u. LERMAN (31) erwähnen einen Chlorogensäuregehalt in der Heidelbeerconfiture. Kaffeesäure, die zweite Esterkomponente wurde unabhängig von den eigenen Untersuchungen zur gleichen Zeit auch von SCHÖNERT (59) identifiziert.

3.1.3.2. Identifizierung der bekannten Inhaltsstoffe

Die Identifizierung der unter 3.1.3.1. beschriebenen Flavonole und Zimtsäurederivate erfolgte mit chromatographischen Methoden. Soweit Testsubstanzen erhältlich waren, wurden mit diesen in verschiedenen Fließmittelgemischen (s. 2.2.1.: I - IV) Chromatogramme angefertigt. Für die bei ICE u. WENDER (35) beschriebenen Flavonolglykoside (Quercetin-3-glucosylglucosid, Quercetin-rhamnosid) waren keine authentischen Testsubstanzen zu bekommen. Diese Glykoside wurden deshalb durch R_f -Vergleich nach den von ICE u. WENDER angegebenen Daten und durch Bestimmung der bei saurer Hydrolyse erhaltenen Spaltprodukte (Aglykon und Glykosidrest) identifiziert. Entgegen den anderslautenden Befunden von SCHÖNERT 1970 (59), der DC-chromatographisch und deshalb mit äußerst niedrigen Konzentrationen arbeitete, konnten in den eigenen Untersuchungen zwei Flavonolglykoside bestimmt werden, die eine relativ gute Übereinstimmung hinsichtlich der R_f -werte und ihrer Hydrolysenprodukte (Glucose, Rhamnose) mit den Daten von ICE u. WENDER zeigen.

Das von SCHÖNERT beschriebene Hyperosid (Quercetin-3-galactosid) konnte bei den eigenen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Allerdings zeigten Kontrollversuche mit authentischem Hyperosid und Isoquercitrin, daß diese beiden Substanzen mit der von SCHÖNERT angegebenen chromatographischen Isolierungsmethode nicht von einander zu trennen sind.

3.1.3.3. Identifizierung der unbekannten Inhaltsstoffe

3.1.3.3.1. Quercetin-3-galacturonid

In sämtlichen Proben von *Vaccinium myrtillus* wurde eine Verbindung isoliert, die nach der Chlorogensäure die stärkste Extinktion pro g Trockengewicht zeigte, aber mit keiner der beschriebenen Verbindungen identisch war.

Cochromatographie mit bekannten Verbindungen erbrachte keine Übereinstimmung der R_f -werte, sie ließ jedoch vorallem nach dem Besprühen mit flavonolspezifischen Reagenzien (s. 2.2.4.1.) auf das Vorliegen eines Flavonolglykosids schließen.

Nach saurer Hydrolyse wurde durch Cochromatographie mit Testsub-

stanzen und durch Sprühreagenzien (s. 2.2.4.1.) eindeutig Quercetin als Aglykon dieser Verbindung nachgewiesen.

Auf den Chromatogrammen des Hydrolysats konnte mit AgNO_3 und mit Anilinphthalsäure (s. 2.2.4.3.) ein weiterer Fleck angefärbt werden, der sich jedoch durch einen hohen R_f -Wert von den bekannten Zuckern unterschied.

Der Versuch einer Demethylierung ergab keine Veränderung des chromatographischen Laufverhaltens dieser Verbindung.

Nach der Behandlung mit Lauge (0,1n-NaOH; 1h; 20°C) zeigten sich dagegen 2 deutliche Flecken auf den Chromatogrammen, von denen der eine in der Hochspannungselektrophorese (s. 2.2.3.; Puffer I;) läuft. In den weiteren Identifizierungsschritten wurden diese beiden Flecken durch Cochromatographie und Hochspannungselektrophorese (s. 2.2.3.; b;) mit Testsubstanzen als Galacturonsäure und das entsprechende Galacturonolacton identifiziert (s. Tab.11).

Tab. 11:

Prüfsubstanzen + Testsubstanzen	Papierchrom. R_f (Q-3-gluc)-Werte			Hochspannungselektrophorese		Sprühreagenzien				
	Bu/Prop	2%EB	Bu/Pyr R_{Gxx}	Amm. Form R_{Pikx}	Bor. R_{Gxx}	AlCl ₃	PbAc	NH ₃ (UV)	AgNO ₃	Anil. Phth. (UV)
Glykosid (isol.)	0,5	1,2	-	-	-	gelb	orange	gelb	-	-
Aglykon (isol.)	1,1	0,2	1,19	-	-	gelb	orange	gelb	-	-
Quercetin	1,11	0,2	1,13	-	-	gelb	orange	gelb	-	-
Zuckercomp. (isol.)	-	-	0,47	1,04	1,02	-	-	-	+	braun
-Lactonform (isol.)	-	-	2,0	0,0	59	-	-	-	+	braun
Galacturonsäure	-	-	0,46	1,0	102	-	-	-	+	braun
-Lactonform	-	-	2,0	0,0	59	-	-	-	+	braun
Glucuronsäure	-	-	0,51	1,15	112	-	-	-	+	braun

x) R_{Pik} = $R_{Pikrinsäure}$ -Wert

xx) R_G = $R_{Glucose}$ -Wert

Bei der Behandlung der hydrolytisch abgespaltenen Glykosidkomponente mit Lauge und anschließender Trocknung im Luftstrom wurde auf den Chromatogrammen außer Galacturonsäure noch Arabinose gefunden. Da man durch oxidative Abspaltung von CO_2 aus Galacturonsäure Arabinose erhält (KLAGES (38)), und bei der oben gen. Behandlung eine Oxidation nicht auszuschließen ist, kann das gleichzeitige Auftreten von Arabinose auf dem Chromatogramm als weiteres Indiz für das Vorliegen von Galacturonsäure aufgefaßt werden.

Wie im Vorstehenden gezeigt werden konnte, handelt es sich bei der bislang unbekannten Verbindung um ein Quercetin-galacturonid (wahrscheinlich um Quercetin-3-galacturonid, da es wie alle -3-glykoside ebenfalls UV-Licht absorbiert und auf den Chromatogrammen als dunkler Fleck erscheint.).

Das Vorkommen eines Quercetin-galacturonids in *Vaccinium myrtillus* ist ein Novum. Nach Wissen des Autors sind bisher nur Quercetin- und Kämpferolglucuronide beschrieben worden. SASAKI (53) identifizierte bereits 1956 in *Gaultheria miqueliana* (ebenfalls eine Ericacee) ein Quercetin-3-glucuronid, STADTMANN u. POHL (64) fanden in *Euphorbia cyparissias* L. ein Quercetin-3-glucuronid und ein Kämpferol-3-glucuronid.

3.1.3.3.2. Anthocyane

Auf Grund der widersprüchlichen Angaben in der Literatur (SUOMALAINEN u. ERIKSSON (70), CASOLI et al. (11)) über die Heidelbeeranthocyane, mußten vor den quantitativen Untersuchungen die einzelnen Pigmente nach papierchromatographischer Isolierung identifiziert werden. Sie wurden zur Reinigung an Ionenaustauscherharz (s. 2.2.2.1.) adsorbiert, gewaschen und mit salzsaurem Aethanol wieder eluiert. Anschließend wurden die Verbindungen hydrolysiert und die Aglykone durch Papierchromatographie und Spektrophotometrie bestimmt. Die Zuckerkomponenten wurden nach Entfernung der Säure im Luftstrom, Filtration über Aktiv-Kohle-Celite, Versetzen mit ^{14}C -markierten Festzuckern hoher spezifischer Aktivität, durch Papierelektrophorese (s. 2.2.3.; a;) in der ersten Richtung entsalzt und durch anschließende Chromatogra-

phie in der anderen Richtung des Papiers identifiziert. Außer durch Verwendung verschiedener Sprühreagenzien (s. 2.2.4.3.), wurden die Zuckerkomponenten in Zweifelsfällen noch enzymatisch (s.2.3.4.) bestimmt. Da bei der hier durchgeführten Identifizierung teilweise Widersprüche zu der oben zitierten Literatur auftreten, wurden die einzelnen Identifizierungsdaten in den Tabellen 12 - 17 beigelegt.

Folgende Anthocyane konnten in den Früchten (F), Blüten (Blt.) und Blättern (Blä.) identifiziert werden:

Pigment-Nr. (Tab.12,14,16)	Verbindung
(1)	Delphinidin-glucogalactosid (F)
(2)	Delphinidin-3-galactosid (F)
(3)	Petunidin-3,5-diglucosid (F)
(20)	Petunidin-3-galactosid (Blä)
(6) (17)	Petunidin-arabinosid (F) (Blt)
(4) (15) (18)	Cyanidin-3,5-diglucosid (F) (Blt) (Blä)
(5)	Cyanidin-3-galactosid (F)
(5) (16) (19)	Cyanidin-3-glucosid (F) (Blt) (Blä)
(7)	Cyanidin-3-arabinosid (F)
(8)	Malvidin-glucogalactosid (F)
(10)	Malvidin-3-galactosid (F)
(11)	Malvidin-3-glucosid (F)
(9)	Paeonidin-diglucosid (F)
(12)	Paeonidin-3-glucosid (F)
(13)	Cyanidin (F)
(14)	Delphinidin (F)

Die detailliertesten Angaben über die Anthocyane der Heidelbeerfrüchte finden sich bei Casoli et al. (11). Der auffälligste Unterschied zu diesen Daten liegt im Fehlen von Pelargonidin-glykosiden bei den hier untersuchten Früchten. Da dies nicht auf methodische Ursachen zurückgeführt werden kann, muß man annehmen, daß diese und wohl auch Unterschiede in den Zuckerkomponenten auf die Verschiedenartigkeit der Pflanzen selbst zurückgeführt

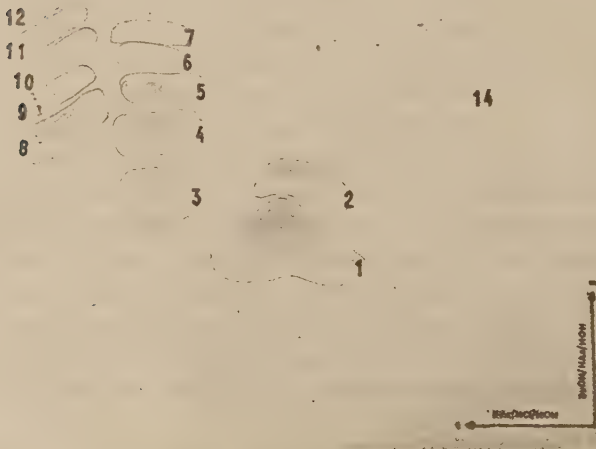
werden müssen.

Da weiterhin, wie die Tabellen (49a,b,c,) zeigen, Standortsvarianz selbst als Ursache ebenfalls auszuschließen ist, liegt die Annahme "chemischer" Rassen nahe, wie sie auch in der Beschreibung verschiedener "formae" aufgrund der Fruchtfärbung (vgl. BEGI (30)) zum Ausdruck kommt. Das Vorkommen von Petunidin-, Cyanidin-, und Paeonidin-diglucosiden ist bisher für *Vaccinium myrtillus* nicht beschrieben worden.

Das Auftreten freier Aglykone (Cyanidin, Delphinidin) in Früchten überrascht, da freie Anthocyanidine, entsprechend der Lehrmeinung nicht vorkommen sollten. Zwar kann man in diesem Fall eine enzymatische Hydrolyse in der Zeit vom Sammeln bis zum Einfrieren der Früchte nicht ausschließen (eine Hydrolyse bei der Aufarbeitung selbst ist äußerst unwahrscheinlich), doch sollte sie nicht ein Ausmaß bis zu 30 % (Cyanidin am Standort I) erreichen. In diesem Fall müßte man auch das Auftreten der übrigen Aglykone erwarten. Das ist jedoch nicht der Fall. Daraus ergibt sich, daß freies Delphinidin und Cyanidin wohl doch in den Früchten vorkommen.

Vaccin. myrt. L.
Frucht
Anthocyane

13



Tab.12: Identifizierung von Aglykon und Zuckerkomponenten der Frucht-Anthocyane von Vacc. myrt.

Pigment-Nr.	Rf-Werte des Aglykons (Rf x 100)				Spektralphoto- metr. Bestimmung. 0,01% HCl/MeOH λ max (m μ)		Hydrolysenprodukte		
	Ams/HCl/H ₂ O				Lit. Harb.	gef.	Aglykon	Zuckerbestimmung	
	Lit. Harb.	Test- subst.	gef.	Papierchrom. + Radioautograph.				Enzymatischer Test	
(1)	13	22	22	546	546	546	Delphinidin	Glucose Galactose Galactose	Glucose Galactose Galactose
(2)	13	22	22	546	546	546	Delphinidin		
(3)	20	-	32	543	543	543	Petunidin	Glucose	Glucose
(6)	20	-	32	543	543	542	Petunidin	Arabinose	-
(4)	22	37	37	535	535	535	Cyanidin	Glucose	Glucose
(5)	22	37	37	535	535	533	Cyanidin	Galactose	-
(5)	22	35	35	535	535	535	Cyanidin	Glucose	-
(7)	22	37	37	536	536	535	Cyanidin	Arabinose	-
(8)	27	45	45	542	542	544	Melvidin	Glucose	Glucose
(10)	27	45	45	542	542	543	Melvidin	Galactose	Galactose
(11)	27	45	45	542	542	540	Melvidin	Galactose Glucose	Galactose
(9)	30	-	49	532	532	534	Paeonidin	Glucose	Glucose
(12)	30	-	49	532	532	530	Paeonidin	Glucose	-
(13)	27	37	37	535	535	535	Cyanidin	-	-
(14)	13	22	22	546	546	546	Delphinidin	-	-

Tab.13: Identifizierung der Anthocyanglykoside der Früchte von *Vacc. myrt.*

In Frage kommen- de Pigmente	Rf-Werte der Anthocyanglykoside (x 100)										Spektralphoto- metr. Bestimmung- gen (0,01% HCl/ MeOH) λ max (m μ)	
	B E W			Bu/HCl			E/HCl					
	Lit. Harb.	Test	gef.	Lit. Harb.	Test	gef.	Lit. Harb.	Test	gef.	Lit. Harb.	gef.	
Dp-gluco-galactosid	15	-	15	03	-	03	32	-	30	534	533	
Dp-3,5-di-glucosid	26	-	-	11	14	-	18	24	-	534	-	
Dp-3-glucosid*)	23	-	22	11	-	14	18	-	24	-	535	
Dp-3-galactosid												
Pt-3,5-di-glucosid	24	-	24	04	-	05	32	-	33	534	535	
Pt-3-gentiobiosid	26	-	-	07	-	-	66	-	-	-	-	
Pt-3-sophorosid	-	-	-	17	-	-	-	-	24	-	-	
Pt-arabinosid	-	-	40	-	-	32	-	-	-	-	-	
Cv-3,7-di-glucosid	20	-	-	05	-	-	52	-	-	-	-	
Cv-3-gentiobiosid	20	-	-	10	-	-	46	-	-	-	-	
Cv-3,5-di-glucosid	28	-	27	06	-	09	40	-	41	523	525	
Cv-3-sophorosid	33	-	-	22	-	-	61	-	-	-	-	
Cv-3-galactosid**)	37	38	38	24	23	23	26	26	26	523	523	
Cv-3-glucosid	38	-	38	25	-	23	26	-	26	523	525	
Cv-3-arabinosid	42	-	42	32	-	32	27	-	27	-	-	
Mv-glucogalactosid	-	-	27	-	-	06	-	-	42	-	535	
Mv-3,5-di-glucosid	31	-	-	03	-	-	42	-	-	534	-	
Mv-3-galactosid	36	-	37	15	-	15	29	-	29	-	533	
Mv-3-glucosid***)	38	37	37	15	15	15	29	28	27	534	532	
Pn-3-gentiobiosid	25	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	
Pn-3,5-di-glucosid	31	-	-	10	-	-	44	-	46	524	524	
Pn-3-di-glucosid	-	-	27	-	-	-	-	-	29	-	-	
Pn-3-glucosid	41	-	37	30	-	32	33	-	29	523	525	

*) Testsubstanz aus *Viola Tricolor*
 **) Testsubstanz aus *Malus silvestris*
 ***) Testsubstanz aus *Vitis vinifera*

Tab. 14: Identifizierung von Aglykon und Zuckerkomponente der Blütenblattanthocyane von *Vacc. myrt.*

pig- ment- Nr.	Rf-Werte des Aglykons (Rf x 100)			Spektralphoto- metr. Bestimmun- gen (λ_{max} m μ) (0,01% HCl-MeOH)	Hydrolysenprodukte	
	Ams/HCl/H ₂ O				Aglykon	Zuckerbest. Papierchrom. + Radioauto- graphie
	Lit. Harb.	Test- subst.	gef.			
(15)	22	35	35	535	Cyanidin	Glucose
(16)	22	35	35	535	Cyanidin	Glucose
(17)	20	-	32	543	Petunidin	Arabinose

Tab.15: Identifizierung der Anthocyanglykoside der Blütenblätter von *Vacc.myrt.*

In Frage kommen- de Pigmente	Rf-Werte der Anthocyanglykoside (Rf x 100)										Spektrophotometr. Bestimmungen (0,01 % HCl-MeOH) (λmax mu)
	B E W ¹						E/HCl				
	Lit. Harb.	Test- subst.	gef. Harb.	Lit. Harb.	Test- subst.	gef. Harb.	Lit. Harb.	Test- subst.	gef. Harb.		
Cy-3,7-diglucosid	20	-		05	-		52	-			
Cy-3-gentiobiosid	20	-		10	-		43	-			
Cy-3,5-diglucosid	28	-	20	06	-	14	40	-	27	524	528
Cy-3-sophorosid	33	-		10	-		61	-			
Cy-3-galactosid*)	37	28		24	21		26	25			
Cy-3-glucosid	38	-	28	25		21	26		25	523	529
Pt-3-glucosid	35	-		14	-		22	-		534	
Pt-arabinosid	-	-	28	-	-	14	-	-	23		533

*) aus *Sorbus aucuparia*

Tab. 16: Identifizierung von Aglykon und Zuckerkomponente der Laubblattanthocyane von Vacc.myrt.

Pigment-Nr.	Rf-Werte des Aglykons (Rf x 100)			Spektralphoto- metr. Bestimmung (λ_{max} m μ) (0,01% HCl-MeOH)		Hydrolysenprodukte	
	Ams/HCl/H ₂ O			Lit. Harb.	gef.	Aglykon	Zuckerbest. Papierchrom.+ Radioautographie
	Lit. Harb.	Test- subst.	gef.				
(18)	22	37	37	535	531	Cyanidin	Glucose
(19)	22	37	37	535	532	Cyanidin	Glucose
(20)	20	-	35	543	541	Petunidin	Galactose

Tab. 17: Identifizierung der Anthocyanglykoside der Laubblätter von *Vacc. myrt.*

In Frage kommende Pigmente	Rf-Werte der Anthocyanglykoside (Rf × 100)										Spektralphotometr. Bestimmungen (0,01 % HCl-MeOH) (λ max mu)
	B E W			Bu/HCl			E/HCl				
	Lit. Harb.	Test- subst.	gef.	Lit. Harb.	Test- subst.	gef.	Lit. Harb.	Test- subst.	gef.	Lit. Harb.	
Cy-3,7-diglucosid Cy-3-gentiobiosid Cy-3,5-diglucosid Cy-3-sophorosid Cy-3-galactosid*) Cy-3-glucosid	20	-		05	-		52	-			
	20	-		10	-		43	-			
	28	-	21	06	-	16	40	-	28	524	525
	33	-		10	-		61	-			
	37	30		24	21		26	25			
	38	-	29	25	-	21	26	-	25	523	524
Pt-3-glucosid Pt-3-galactosid	35	-		14	-		22	-		534	
	33	-	32	13	-	14	20	-	25		531

*) aus *Sorbus aucuparia* (Fruchtschalen)

3.1.4. Verteilung der gefundenen Flavonoide und Säuren auf die einzelnen Pflanzenteile

In den einzelnen Pflanzenteilen konnten folgende Verbindungen chromatographisch isoliert und zum größten Teil auch quantitativ bestimmt werden :

<u>Blätter</u>	<u>Stengel</u>	<u>unterirdische Teile</u>
Q.-3-glucosid	Q.-3-glucosid	Q.-3-glucosid
Q.-3-rhamnosid	Q.-3-rhamnosid	Q.-3-rhamnosid
Q.-3-arabinosid	Q.-3-arabinosid	Q.-3-arabinosid
Q.-3-galacturonid	Q.-3-galacturonid	Q.-3-galacturonid
---	Q. - glucoglucosid	Q. - glucoglucosid
Q. - rhamnosid	Q. - rhamnosid	Q. - rhamnosid
K.-3-glucosid	K.-3-glucosid	---
Chlorogensäure	Chlorogensäure	Chlorogensäure
Kaffeesäure	Kaffeesäure	Kaffeesäure

Anthocyane wurden in folgenden Organen gefunden und quantitativ erfaßt:

<u>Blätter</u>	<u>Blüten</u>	<u>Früchte</u>
---	---	Dp-glucogalactosid
---	---	Dp-3-galactosid
---	---	Pt-3,5-diglucosid
Pt-3-galactosid	---	---
---	Pt-arabinosid	Pt-3-arabinosid
Cy-3,5-diglucosid	Cy-3,5-diglucosid	Cy-3,5-diglucosid
---	---	Cy-3-galactosid
Cy-3-glucosid	Cy-3-glucosid	Cy-3-glucosid
---	---	Cy-3-arabinosid
---	---	Mv-glucogalactosid
---	---	Mv-3-galactosid
---	---	Mv-3-glucosid
---	---	Pn-diglucosid
---	---	Pn-3-glucosid
---	---	Cyanidin
---	---	Delphinidin

3.1.5. Konzentrationsabhängigkeit der Verbindungen von Entwicklungszustand und Standort

3.1.5.1. Quantitative Bestimmung der Inhaltsstoffe

Die Konzentration der chromatographisch isolierten Verbindungen wurde spektrophotometrisch bestimmt. Soweit Testsubstanzen zur Verfügung standen, konnte ihr Gewicht in mg/g Trockengewicht (mg/gTg) festgestellt werden, in allen anderen Fällen wurden Extinktionseinheiten pro g Trockengewicht (E/gTg) angegeben.

3.1.5.2. Standortsvergleich

Sowohl die Schwankungsbreiten, also auch die maximalen Konzentrationen der einzelnen Verbindungen innerhalb einer Vegetationsperiode wurden in einer vergleichenden Übersicht zusammengestellt.

Schwankungsbreite der Konzentrationen:

Die Schwankungsbreite der Konzentrationen einer Verbindung innerhalb einer Vegetationsperiode wird nach der folgenden Skala angegeben:

0 = schwankt bis zu 25 % des maximalen Wertes

1 = schwankt bis zu 50 % " " "

2 = schwankt bis zu 75 % " " "

3 = schwankt bis zu 100% " " "

d.h., die Verbindung läßt sich in einer oder mehreren Entwicklungsphasen nicht, oder nur in quantitativ nicht mehr erfaßbaren Spuren nachweisen.

Konzentration der Verbindungen

Wo der Kurvenverlauf die Berechnung eines Mittelwertes sinnvoll erscheinen läßt (Schwankungsbreite 0 und 1), wird dieser, in den übrigen Fällen wird die maximale Konzentration in Extinktionseinheiten pro g Trockengewicht angegeben.

Die in den Tabellen 18 - 22 verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Blä = Blätter

Stg. = Stengel

uT = unterirdische Teile

MW = Mittelwert

mKZ = maximale Konzentration

Tab. 18

Standort I: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite			Stoffmenge				
	Blä	Stg.	uT	Blätter		Stengel		uT
				MW	mKZ	MW	mKZ	
Q-3-glucosid	2	2	3		29,7		7,9	0,6
Q-3-rhamnosid	3	3	3		554		7,5	Spur
Q-3-arabinosid	2	3	-		6,8		1,7	-
Q - rhamnosid	3	1	3		7,9	10	17,8	
Q - glucosid	-	3	3		-		Spur	Spur
Q -3-galacturonid	2	2	3		286,9		65,8	3,3
K-3-glucosid	3	-	-		4,6		Spur	-
Chlorogensäure	1	2	3	1304	1522		84,2	41,6
Kaffeesäure	3	3	3		5,1		Spur	Spur

Tab. 19

Standort II: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite			Stoffmenge		
	Blä	Stg.	uT	Blä mKZ	Stg. mKZ	uT mKZ
Q-3-glucosid	3	3	3	17	3,4	Spur
Q-3-rhamnosid	3	3	3	22	10,3	Spur
Q-3-arabinosid	3	3	-	4,9	Spur	-
Q - rhamnosid	3	2	3	7,5	17,9	2,2
Q - glucosid	-	3	-	-	Spur	-
Q -3-galacturonid	2	2	3	92,7	39,9	3,4
K-3-glucosid	3	3	-	Spur	Spur	-
Chlorogensäure	2	3	3	1900	225	9,5
Kaffeesäure	3	3	3	48,1	Spur	Spur

Tab. 20

Standort III: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite			Stoffmenge				
	Blä	Stg.	uT	Blätter		Stengel		uT
				MW	mKZ	MW	mKZ	mKZ
Q-3-glucosid	2	2	3		75,4		20	2,3
Q-3-rhamnosid	3	2	3		27		4,3	0,8
Q-3-arabinsid	2	2	-		18,6		3,8	-
Q - rhamnosid	3	1	3		6,8	10,6	14,5	1,6
Q - glucosid	-	3	3		-		2,8	Spur
Q -3-galacturonid	0	2	3	178,4	198		55	5,7
K-3-glucosid	3	3	-		7,4		1,7	-
Chlorogensäure	2	3	3		2229		146,6	14,3
Kaffeensäure	3	3	3		8,8		Spur	Spur

Tab. 21

Standort IVa: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite			Stoffmenge			
	Blä	Stg.	uT	Blä mKZ	Stengel		uT mKZ
					MW	mKZ	
Q-3-glucosid	3	2	3	83,2		19,0	Spur
Q-3-rhamnosid	3	1	3	36,4	5,8	7,6	Spur
Q-3-arabinsid	3	(3)2	3	25,7		(36,2) 3,8	Spur
Q - rhamnosid	3	1	3	Spur	13,4	18,6	0,7
Q - glucosid	-	3	3	-		2,3	Spur
Q -3-galacturonid	2	1	2	141	54,9	69	1,5
K-3-glucosid	3	3	-	6,1		Spur	-
Chlorogensäure	2	1	2	2460	98,4	113	3,6
Kaffeensäure	3	3	3	10,8		Spur	Spur

Tab. 22

Standort IVb: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite			Stoffmenge				
	Blä	Stg.	uT	Blätter		Stengel		uT
				MW	mKZ	MW	mKZ	mKZ
Q-3-glucosid	2	1	3		62	13	18,7	Spur
Q-3-rhamnosid	3	3	3		8,9		2,2	Spur
Q-3-arabinosid	2	2	-		15,5		4,1	-
Q - rhamnosid	3	2	3		Spur		20,7	0,6
Q - glucosid	-	1	3		-	2,9	3,9	Spur
Q -3-galacturon.	1	1	3	227	244,8	57	75,8	2,0
K-3-glucosid	3	3	-		6,5		1,8	-
Chlorogensäure	3	2	3		1860		104	8,1
Kaffeesäure	3	3	3		3,4		Spur	Spur

3.1.6. Identification des Fournisseurs

Fig. 1b

Vacc.myrt., Sto.I;

Eitz. Weiher

(Osterseengebiet)

Stengel

(E/g Tg)

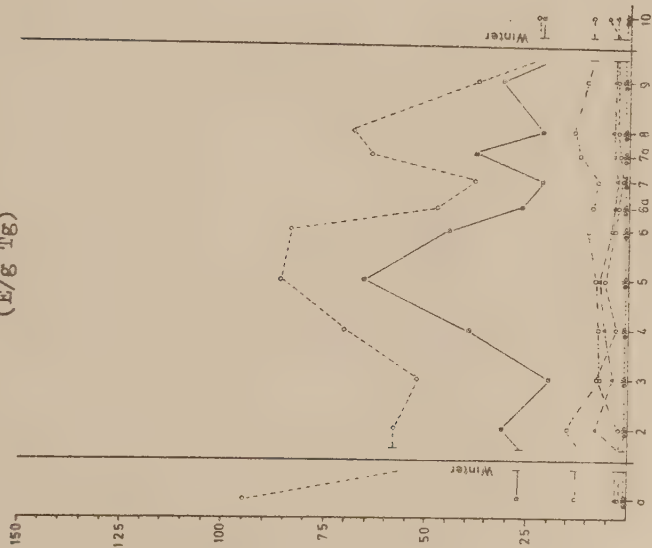


Fig. 1a

Vacc.myrt., Sto.I;

Eitz. Weiher

(Osterseengebiet)

Blätter

(E/g Tg)

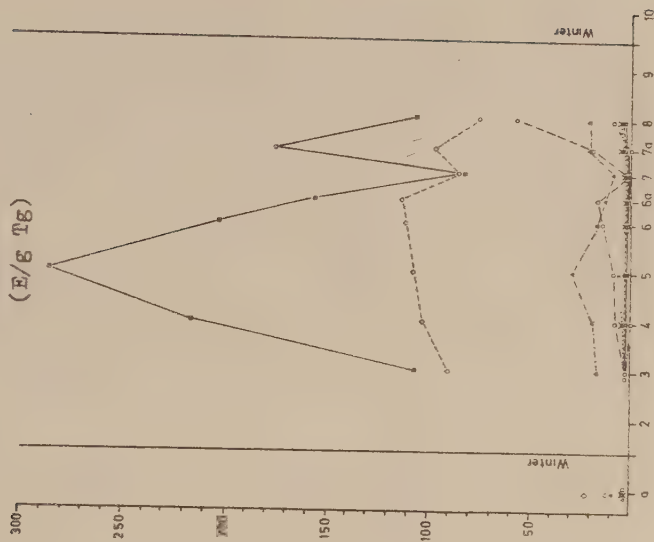


Fig. 1c.

Vacc.myrt., Sto.I;
Eitz. Weiher
(Osterseengebiet)
unterird. Teile
(E/g Tg)

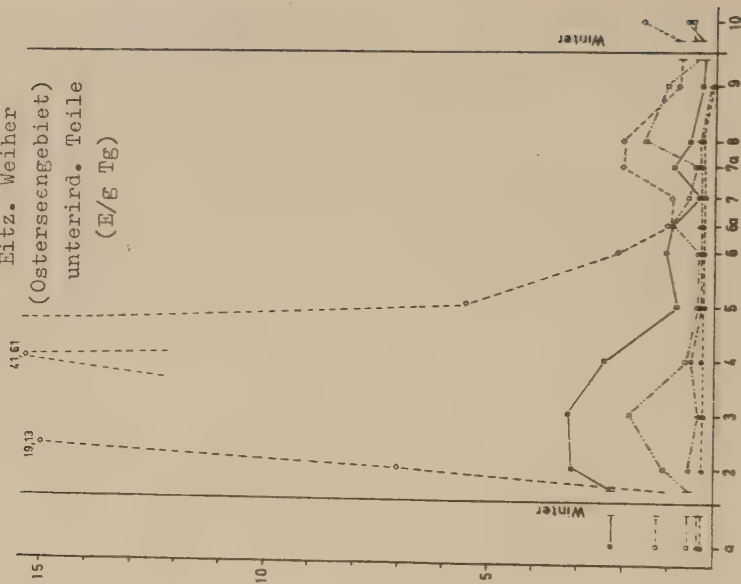


Fig. 2a

Vacc.myrt., Sto.II;
Wald d.mont.Stufe
(Aurachtal)
Blätter
(E/g Tg)

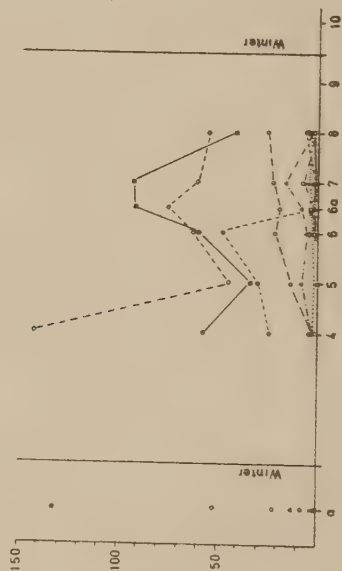


Fig. 2c
Vacc.myrt., Sto.II;
Wald d.mont.Stufe
(Aurachtal)
unterird. Teile
(E/g Tg)

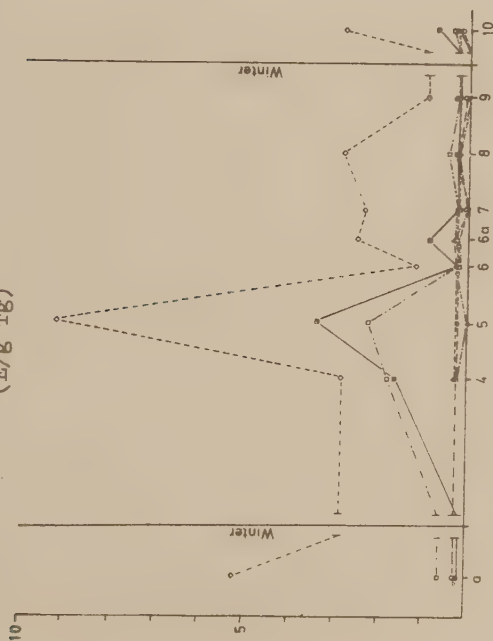


Fig. 2b
Vacc.myrt., Sto.II;
Wald d.mont.Stufe
(Aurachtal)
Stengel
(E/g Tg)

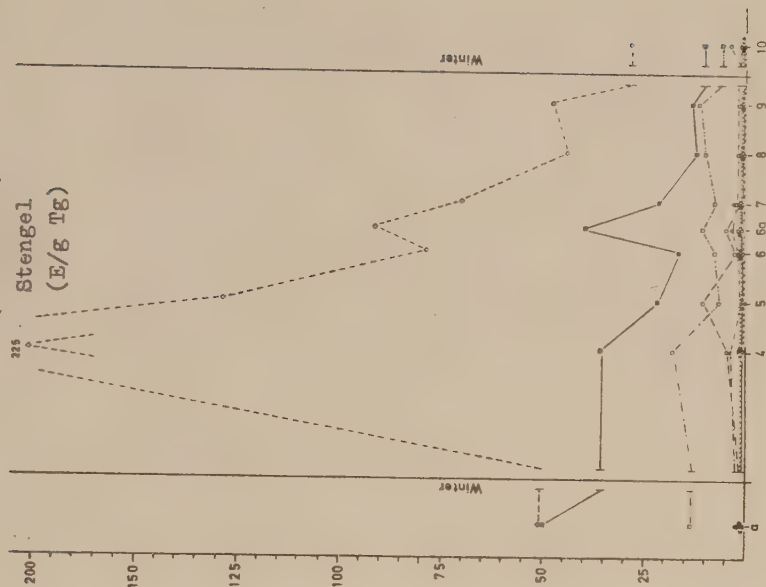


Fig. 3b

Vacc. myrt., Sto. III;
Moor d. mont. Stufe
(Aurachtal)
Stängel
(E/G TE)

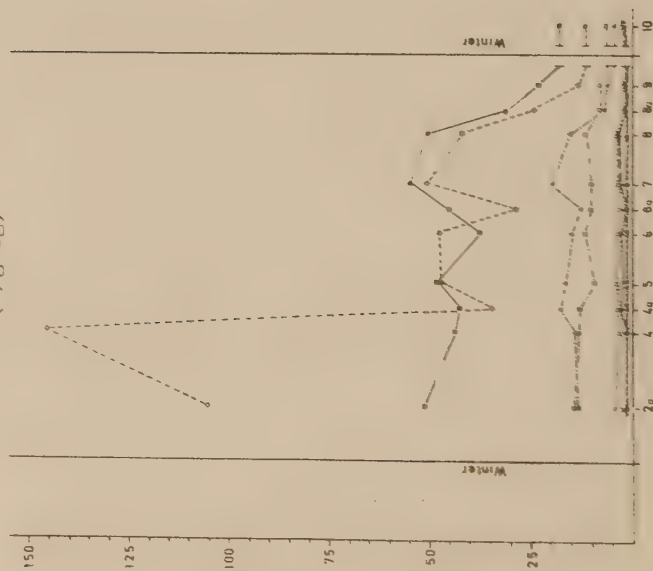


Fig. 3a

Vacc. myrt., Sto. III;
Moor d. mont. Stufe
(Aurachtal)
Blätter
(E/G TE)

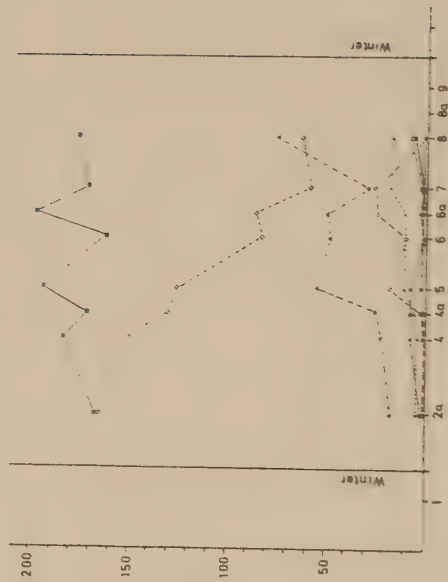


Fig. 4a

Vacc. myrt., Sto. IVa;
Nord-Hang
(Brecherspitze)

Blätter

(E/g Tg)

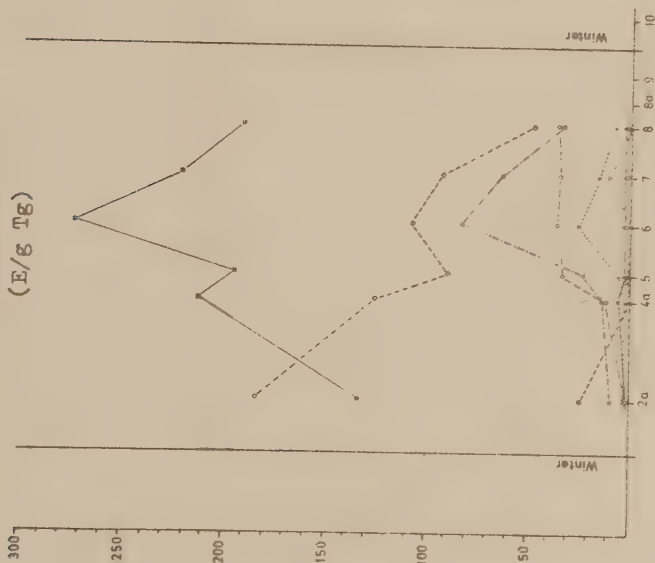


Fig. 3c

Vacc. myrt., Sto. III;
Moor d. mont. Stufe
(Aurachtal)

unterird. Teile

(E/g Tg)



Fig. 4c

Vacc.myrt., Sto.IVa
Nord-lhang
(Brecherspitze)
unterird. Teile
(E/g Tg)

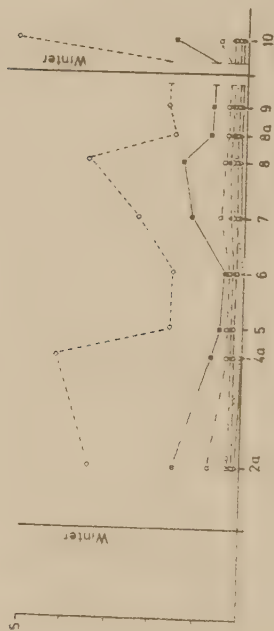


Fig. 4b

Vacc.myrt., Sto.IVa;
Nord-hang
(Brecherspitze)
Stengel
(E/g Tg)

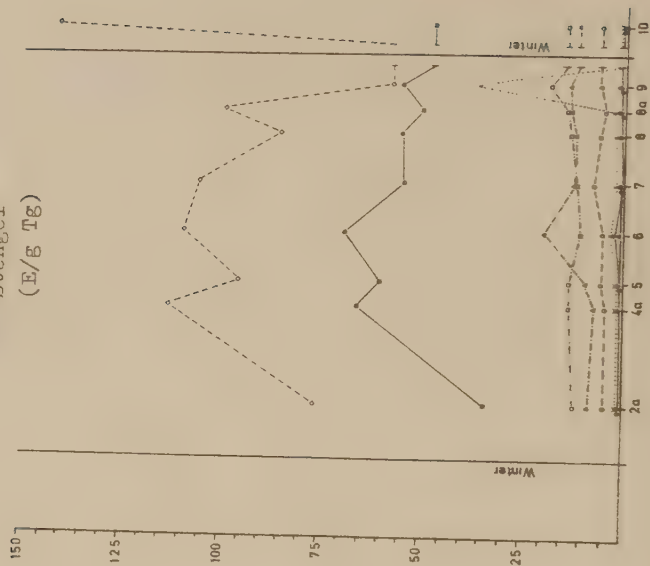


Fig. 5b
Vacc. myrt., Sto. IVb;
Süd-Hang
(Brecherspitze)
Stengel
(E/g Tg)

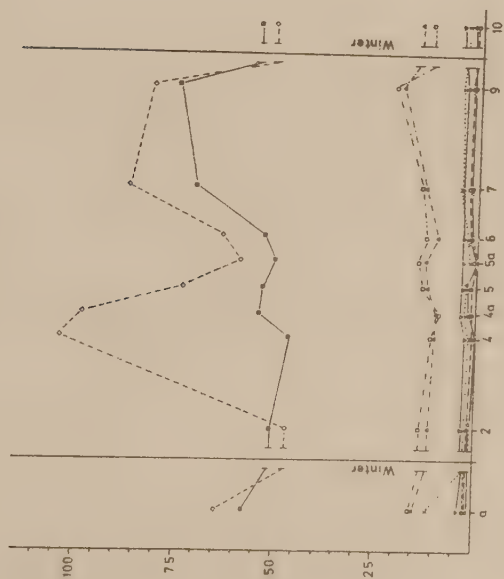


Fig. 5a
Vacc. myrt., Sto. IVb;
Süd-Hang
(Brecherspitze)
Blätter
(E/g Tg)

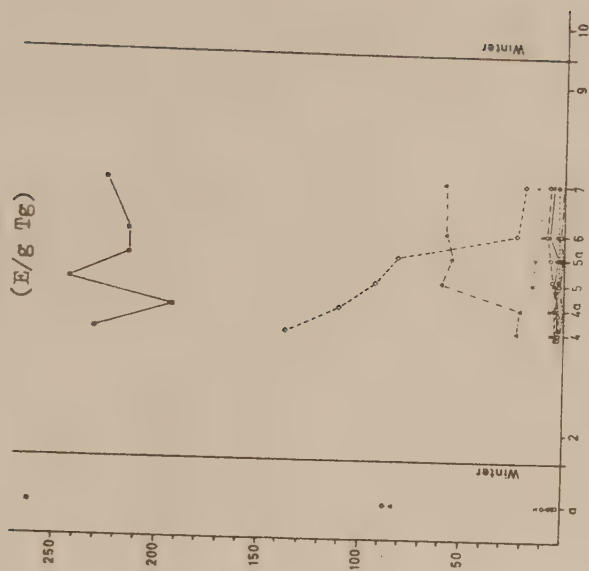
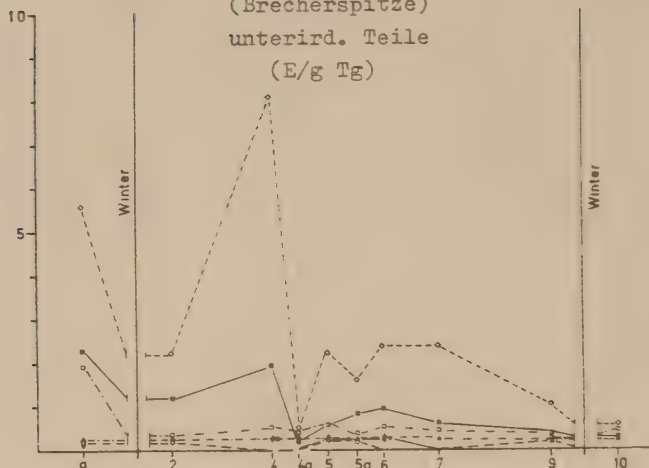


Fig. 5c

Vacc.myrt., Sto.IVb;
Süd-Hang
(Brecherspitze)
unterird. Teile
(E/g Tg)



b) Anthocyane:

Die im folgenden dargestellten Säulendiagramme (Fig. 6 - 8) geben die Konzentrationen der einzelnen Anthocyane in den Früchten, Blüten und Laubblättern (Herbstanthocyane) zu den oben genannten Sammelterminen wieder.

Auf der Ordinate sind die Extinktionseinheiten pro g Trockengewicht (E/gTg) aufgetragen.

Auf der Abszisse sind die verschiedenen Standorte (I - IVb) und die einzelnen Probenentnahmen an diesen Standorten aufgetragen.

Fig. 6

Fruchtanthocyane von *Vaccinium myrtillus* L.; (E/gTg)
Pigment Nr. 1 - 14 (vgl. S. 27);

Fig. 6a

(14) Delphinidin

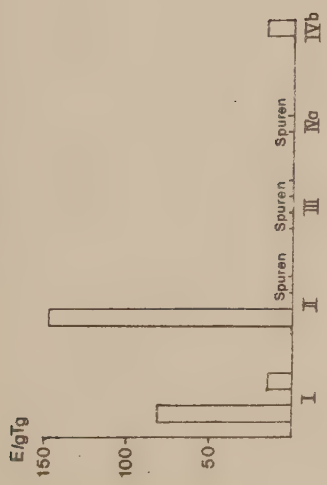


Fig. 6a

(1) Dp-glucogalactosid

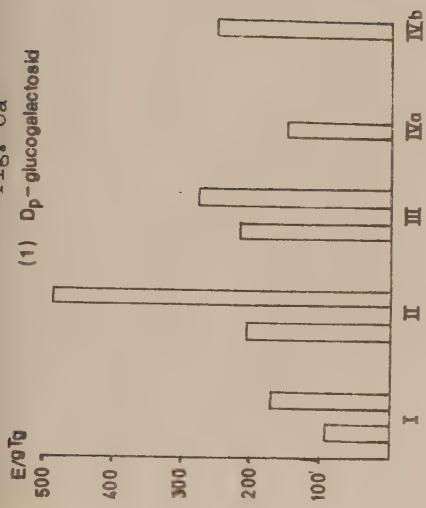


Fig. 6d

(3) Pt-3,5-diglucosid

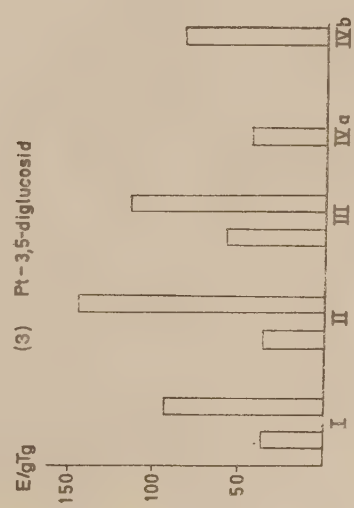


Fig. 6b

(2) Dp-3-galactosid

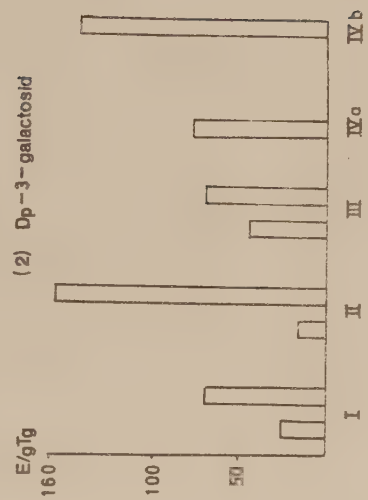


Fig. 6g

(5) Cy-3-glucosid
(5) Cy-3-galactosid

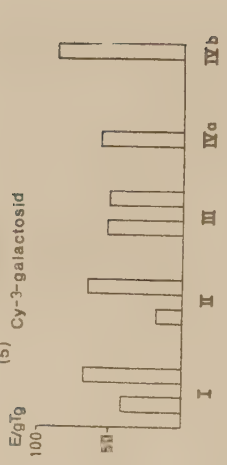


Fig. 6e

(8) Pt-arabinosid



Fig. 6h

(7) Cy-3-arabinosid

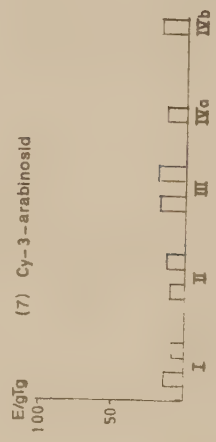


Fig. 6i

(13) Cyanidin

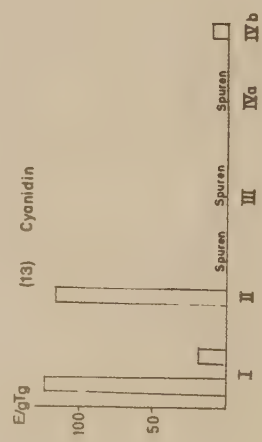


Fig. 6f

(4) Cy-35-diglucoosid

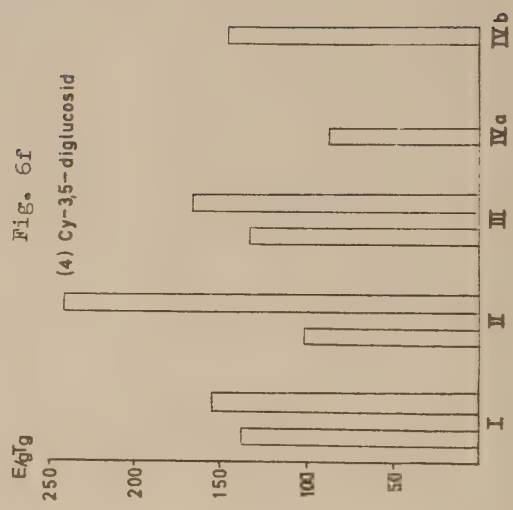


Fig. 6j

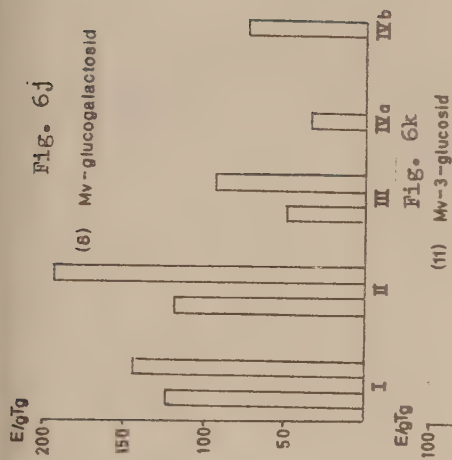


Fig. 6l

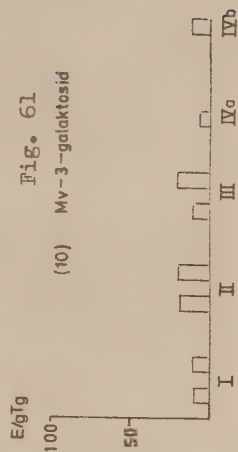


Fig. 6m

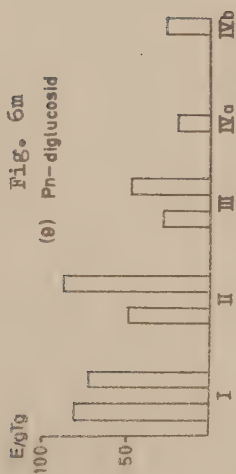
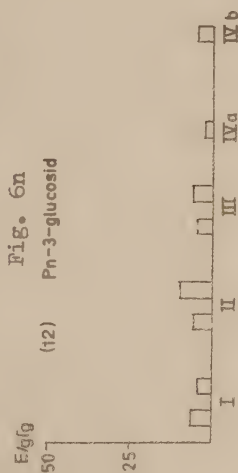
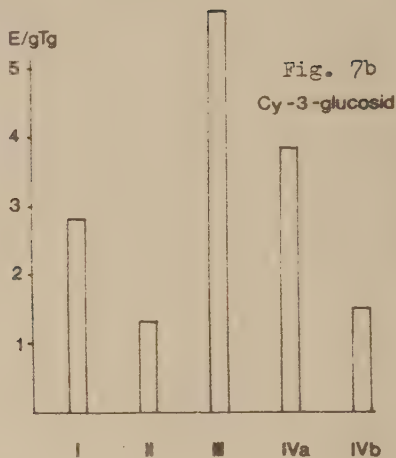
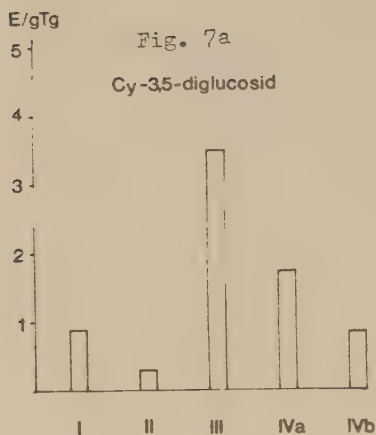


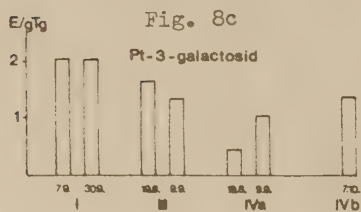
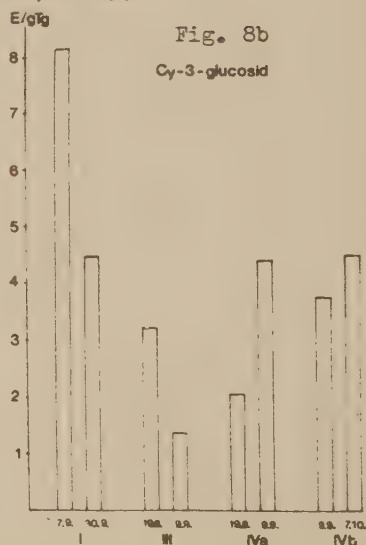
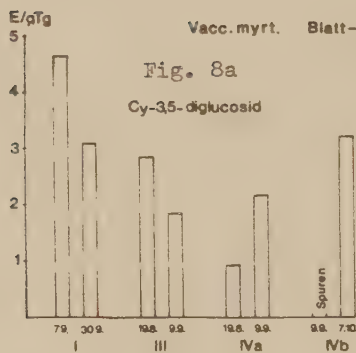
Fig. 6n



Vacc. myrt. Blüten - Anthocyane (E/gTg)



Vacc. myrt. Blatt - Anthocyane (E/gTg)



3.1.6.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

a) Quercetin-galacturonid

Quercetin-galacturonid ist das mengenmäßig dominierende Flavonolglykosid. Seine Konzentration nimmt in der Reihenfolge Blätter, Stengel, unterirdische Teile stark ab; prozentual am stärksten von den Stengeln zu den unterirdischen Teilen (über 90 %).

An den Standorten I, II, IVa deutet der Kurvenverlauf in den Blättern und Stengeln auf eine parallele Synthese hin. Eine Ableitung ist in keinem Fall zu erkennen (vgl. S.131/132).

Eine Abhängigkeit der Konzentrationen vom Entwicklungszustand der Blätter, ist nur an den Standorten I, II und IVa deutlich erkennbar; in den Stengeln und in den unterirdischen Teilen jedoch bei allen Standorten. Gute Übereinstimmung mit den anderen Stoffen der Pflanzenorgane ist aus dem Kurvenverlauf nicht zu erkennen.

Die relative Schwankungsbreite (vgl. S.36) ist in den Blättern und Stengeln immer kleiner als 75 %, in den unterirdischen Teilen mit einer Ausnahme (IVa) über 75 %. Es besteht zu keinem der gemessenen Standortsfaktoren eine direkte Korrelation.

Auch die absoluten Konzentrationen zeigen keine deutliche Relation zu einem der gemessenen Standortsfaktoren (vgl. S.138 u). Auffälligerweise finden sich aber in den Blättern und Stengeln am Standort mit den niedrigsten C/N-Werten und den ungünstigsten Lichtverhältnissen (II), auch die geringsten Mengen an Quercetin-galacturonid.

b) Quercetin-3-glucosid (Isoquercitrin)

Die Konzentrationen nehmen von den Blättern zu den Stengeln und den unterirdischen Teilen hin ab; prozentual am stärksten von den Stengeln zu den unterirdischen Teilen.

Aus dem Kurvenverlauf ergibt sich kein Hinweis, daß Quercetin-3-glucosid aus den Blättern in die Stengel abgeleitet wird (vgl. S.131/132). Offensichtlich erfolgt eine weitgehend parallele Synthese in allen 3 Pflanzenteilen an allen Standorten (ausgenommen Sto. III).

Eine Abhängigkeit der Konzentrationen vom Entwicklungsgang ergibt sich in den Blättern, Stengeln und in den unterirdischen Teilen an fast allen Standorten. Allerdings ist eine gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf zwischen den einzelnen Standorten in keinem Fall gegeben.

Die prozentualen Schwankungsbreiten sind mit 75 - 100 % in allen Organen relativ groß (Ausnahme IVb, Stengel). Es besteht keine direkte Relation zu den einzelnen Standortsfaktoren.

Die absoluten Konzentrationen liegen in den Blättern und Stengeln z.T. (d.h. soweit quant. erfassbar) auch in den unterirdischen Teilen um 40 - 90 % unter den für die einzelnen Pflanzenteile ermittelten Quercetin-galacturonid-Konzentrationen. Sie korrelieren jedoch mit keinem der Standortsfaktoren direkt. Allerdings zeigen die Pflanzen vom extrem N-armen Boden (Standort II) die niedrigsten Konzentrationen (s. Blätter und Stengel), desweiteren fällt auf, daß an Standorten mit relativ niedriger Lichteinstrahlung (I, II) deutlich weniger Quercetin-3-glucosid synthetisiert wird, als an Standorten mit hoher Lichteinstrahlung (III, IVa, IVb).

In den Stengeln ergibt sich eine Parallelität im Jahresgang der Konzentrationen von Quercetin-galacturonid und Isoquercitrin.

c) Quercetin-3-rhamnosid (Quercitrin)

Mit einer Ausnahme (Standort I), wurde eine Konzentrationsabnahme von den Blättern zu den Stengeln um ca 20 % (50 %) und zu den unterirdischen Teilen in der Regel um mehr als 97 % gefunden.

Im Gegensatz zu den beiden bisher besprochenen Substanzen zeigt sich kein Hinweis auf eine parallele Synthese in den einzelnen Organen einer Pflanze; auch ein Transport von einem Organ zum anderen ist aus den Kurven nicht zu ersehen.

Eine Abhängigkeit der Substanzkonzentration vom Entwicklungszustand findet man zwar bei den Blättern, in der Regel jedoch kaum ausgeprägt in den Stengeln und den unterirdischen Teilen. Im Allgemeinen erfolgt Anreicherung in den späteren Entwicklungsstadien (am Standort II kurz vor Blattfall jedoch noch eine signifikante Abnahme).

Die relative Schwankungsbreite ist in der Regel größer als 75 %. Ausnahmen sind die Stengel am Standort III und IVa. Die hohen Schwankungsbreiten in den Stengeln und unterirdischen Teilen, in denen die Konzentrationen einen nur sehr schwach ausgeprägten Jahresgang zeigen, sind auf das weitgehende Verschwinden der Verbindung - vorwiegend im Winter - zurückzuführen. Korrelationen zu einem der untersuchten Standortsfaktoren ergaben sich in keinem Fall.

Die absoluten Konzentrationen liegen in den Blättern und Stengeln etwa 70 bis 90 % unter denen von Quercetin-galacturonid; nur am Standort III läßt sich auch in den unterirdischen Teilen ein Konzentrationsunterschied zwischen dem Galacturonid und Quercitrin von 80 % feststellen.

Die absoluten Konzentrationen lassen sich mit keinem der Standortsfaktoren direkt korrelieren. Auffällig sind jedoch die stark abweichenden Konzentrationen in den Blättern an solchen Standorten (IVa und IVb), die sich in mehreren Faktoren kaum unterscheiden (Höhenlage, Belichtung, mittlere Bodentemperaturen). Da sich in beiden Fällen eine stärkere Produktion nach der Blütezeit beobachten läßt und sich die Kurvenverläufe dadurch ähneln, liegt die Vermutung nahe, daß ein unterschiedlicher Standortsfaktor für die unterschiedlichen Produktionsraten verantwortlich ist. Dieser wäre nach den hier gemachten Beobachtungen im Substrat zu suchen (pH-Wert, Humusqualität, Feldkapazität). Für eine Erörterung dieser Beobachtung im Sinne einer Kausalkette sind jedoch zuwenig physiologische Zusammenhänge bekannt.

In keinem der beschriebenen Fälle zeigt sich Parallelität des Jahresganges zu dem eines der vorgenannten Flavonoide, ausgenommen in den unterirdischen Teilen am Standort III mit Quercetin-galacturonid und Isoquercitrin.

d) Quercetin-3-arabinosid

Dieses Glykosid kommt mit einer Ausnahme (IVa, Spuren), nur in Blättern und Stengeln vor; in den Stengeln liegt die maximale Konzentration in der Regel 25 % unter der der Blätter (Ausnahme: IVa Entwicklungszustand 9: 7 % darüber; der Wert

ist bei dem vorhandenen Material reproduzierbar, seine Signifikanz ist jedoch ungewiß.).

Bei Standorten, an denen ein Jahresgang der Quercetin-3-arabinosid-Konzentrationen im Stengel zu beobachten ist (III, IVa, IVb), läßt sich eine gewisse Parallelität der Synthese zwischen Blättern und Stengeln zeigen.

Eine deutliche Abhängigkeit der Konzentrationen vom Entwicklungszustand ist an allen Standorten in den Blättern zu finden; in den Stengeln wie erwähnt an den Standorten III, IVa, IVb.

Gemeinsame Konzentrationsschwankungen in den Blättern und Stengeln bestehen nicht.

Die relativen Schwankungsbreiten liegen bei Blättern und Stengeln über 50 %. Doch sind in keinem Fall Korrelationen zu einem der Standortsfaktoren festzustellen.

Die maximalen Konzentrationen betragen in der Regel bei Blättern und Stengeln bis zu 10 % von denen des Quercetin-galacturonids (Ausnahme Standort IVa: Blätter bis 20 %). Ein direkter Zusammenhang der maximalen Konzentrationen mit einem der gemessenen Standortsfaktoren ergibt sich nicht. Allerdings fällt auf, daß in den Blättern (und Stengeln) der Pflanzen von strahlungsreichen Standorten (III, IVa, IVb) wesentlich höhere Konzentrationen vorliegen, als in denen der strahlungsärmeren Standorte.

Eine weitgehende Parallelität im Kurvenverlauf zu Isoquercitrin besteht in den Blattproben, in den Stengeln von III und IVa und in den unterirdischen Teilen von IVa.

e) Quercetin-rhamnosid

Die maximalen Konzentrationen sind in den Stengeln am größten, in den Blättern im Durchschnitt nur die Hälfte und in den unterirdischen Teilen in der Regel unter einem Zehntel der Stengel-Konzentration.

In den Blättern findet man nur periodenweises Vorkommen am Anfang und Ende der Vegetationsperioden. Der meist nicht deutlich ausgeprägte Jahresgang der Konzentrationen in den Stengeln läßt die Frage nach paralleler Synthese und Ableitung offen. Am Standort II ergibt der deutlichere Jahresgang der

Konzentrationen keinen Hinweis auf eine parallele Synthese oder Ableitung in den Stengeln und unterirdischen Organen.

Eine deutliche Abhängigkeit der Konzentrationen vom Entwicklungszustand zeigt sich nur in den Stengeln am Standort II und IVb und in den unterirdischen Teilen der Pflanzen an den Standorten I, II, III (Blätter s.o.).

Innerhalb der einzelnen Pflanzenorgane bestehen keine Gemeinsamkeiten hinsichtlich der Konzentrationsschwankungen.

Die prozentualen Schwankungsbreiten liegen in den Blättern und den unterirdischen Teilen über 75 %, in den Stengeln bis zu 75 % der maximalen Konzentration. Korrelationen der prozentualen Schwankungsbreiten zu einzelnen Standortsfaktoren wurden nicht gefunden.

Die maximalen Konzentrationen liegen in den Blättern zwischen 3 und 7 % der entsprechenden Quercetin-galacturonid-Konzentration, in den Stengeln in der Regel bei 25 % (Ausnahme Sto. II - 45 %), und in den unterirdischen Teilen schwanken sie zwischen 20 und 65 %.

In den Stengeln am Standort IVb findet man eine deutliche Parallelität zum Kurvenverlauf von Quercetin- β -glucosid; bei den unterirdischen Teilen am Standort III beobachtet man außerdem Parallelität zum Verlauf der Kurven von Quercetin-galacturonid und Quercitrin.

f) Quercetin-glucoglucosid

Dieses Glykosid ist die einzige der untersuchten Verbindungen, die nicht in den Blättern, sondern nur in den Stengeln und den unterirdischen Teilen vorkommt; in den ersteren in recht niedrigen Konzentrationen in den letzteren überhaupt nur spurenweise.

Eine Aussage über eine eventuelle Ableitung in der Pflanze ist wegen der geringen Konzentrationsschwankungen nicht möglich.

Eine gewisse Abhängigkeit vom Entwicklungszustand zeigt sich höchstens in den Stengeln am Standort IVb, Gemeinsamkeiten im Kurvenverlauf sind infolge der geringen Schwankungen feststellbar, jedoch wohl nicht signifikant belegt.

Die relativen Schwankungsbreiten reichen entsprechend dem nur gelegentlichen Vorhandensein der Verbindung bzw. dem Auftreten in Spuren bis zu 100 %.

Die absoluten Konzentrationen liegen - soweit meßbar - in den Stengeln 95 % unter denen von Quercetin-galacturonid; in den unterirdischen Organen sind sie quantitativ nicht mehr zu erfassen. Korrelationen zu den Standortsfaktoren lassen sich in keinem Fall feststellen.

In keinem der untersuchten Pflanzenteile ist eine Parallelität des Kurvenverlaufs zu einer anderen Substanz zu finden.

g) Kämpferol-3-glucosid (Astragalin)

Es kommt nur in den Blättern und Stengeln vor; in den Stengeln größtenteils nur spurenweise.

Die Synthese sollte nach dem Verlauf der Konzentrationskurven in Blättern und Stengeln ablaufen.

In den Blättern läßt sich im Allgemeinen eine Abhängigkeit vom Entwicklungszustand feststellen, in den Stengeln höchstens bei IVb. Gemeinsamkeiten im Kurvenverlauf (nur Blätter) bei den Pflanzen der einzelnen Standorte konnten in keinem Fall gefunden werden.

Die relativen Schwankungsbreiten liegen bei Blättern und Stengeln in allen Fällen über 75 %. Relationen zu einem einzelnen Standortsfaktor konnten nicht gefunden werden.

Die maximalen Konzentrationen liegen in den Blättern, soweit sie quantitativ erfaßbar waren, bei 4 %, in den Stengeln bei 3 % der maximalen Galacturonid-Konzentration.

Eine direkte Abhängigkeit der maximalen Konzentrationen von den gemessenen Standortsfaktoren bei Blättern (und Stengeln) ist nicht festzustellen. Auffällig sind allerdings die besonders niedrigen Werte in den Blättern am Standort II, möglicherweise besteht wie bei Quercetin-galacturonid ein Zusammenhang mit der Belichtung. Astragalin wird ja offensichtlich in den grünen Pflanzenteilen (Blättern und Stengeln) synthetisiert.

Parallelität ist im Kurvenverlauf zu keiner anderen Verbindung vorhanden.

h) Chlorogensäure

Die in den Diagrammen dargestellten Werte aus den Blättern sind wegen der hohen Konzentrationen alle durch den Faktor 13,38 dividiert, sie entsprechen in diesem Fall dem Gewicht in mg/g Trockengewicht.

Chlorogensäure kommt in allen Pflanzenteilen vor. Die Konzentration nimmt von den Blättern zu den unterirdischen Teilen hin ab: So beträgt sie in den Stengeln ca 5 % und in den unterirdischen Teilen in der Regel unter 1 % der Konzentrationen in den Blättern.

In keinem Fall ist eine Parallelität der Synthese (Ausnahme vielleicht IVa, Stadien 4a - 8) in den Blättern und Stengeln, oder eine generelle Ableitung von den Blättern zu den Stengeln und zu den unterirdischen Teilen zu erkennen, so daß man auf weitgehende Eigenständigkeit der Synthese in den einzelnen Pflanzenteilen schließen muß. (vgl. S. 131/132)

In der Regel zeigen die einzelnen Pflanzenteile an allen Standorten eine deutliche Abhängigkeit der Konzentrationen vom Entwicklungszustand. In den Blättern nimmt die Konzentration an den Standorten III, IVa, IVb mit fortschreitender Entwicklung nahezu linear von einem hohen Frühjahrsniveau ab. Am Standort II erfolgte nach einem raschen Absinken der Konzentration bis zum Erscheinen von grünen Früchten eine erneute Produktion bis zum Fruchtabfall. Am Standort I sind mit Ausnahme eines Konzentrationsminimums z.Zt. des Fruchtabfalls keine größeren Konzentrationschwankungen festzustellen.

An den Standorten II und III und etwas schwächer ausgeprägt an den Standorten I und IVb fallen die enormen Konzentrationsabfälle in den Stengeln innerhalb einer relativ kurzen Zeit (z.B. II: von 4 nach 4a, oder III: von 4 nach 6) auf. Diese starke Abnahme erinnert an Versuchsergebnisse von ZUCKER et al. (77) die bei *Nicotiana* während der Blütendifferenzierung eine besonders drastische Chlorogensäureabnahme in den Blättern beobachtet haben. In der vorliegenden Untersuchung erscheint eine solche Abnahme in den Blättern und besonders in den Stengeln auch noch zu Beginn der Fruchtentwicklung (Standorte II, III, IVb). Am Standort IVa ist die Konzentrations-

abnahme während dieser Entwicklungsphase sehr viel geringer, am Standort I verschiebt sie sich offensichtlich auf die Frucht-reife. Gemeinsam ist allen Standorten in den Stengeln die starke Zunahme der Konzentration im Frühjahr, sowie eine starke Abnahme im Herbst.

Im Gegensatz zu den Flavonolglykosiden, deren Abbau in höheren Pflanzen (im Gegensatz zu Mikroorganismen - BARZ (2,3) -) noch weitgehend ungeklärt ist, handelt es sich bei der Chlorogensäure um eine Verbindung mit Zwischenstoffcharakter, der allgemein die physiologische Rolle einer Speichersubstanz z.B. im Zusammenhang mit der Ligninsynthese zugeschrieben wird. Größere Konzentrationsschwankungen sind deshalb zu erwarten. Solche finden sich auch in den unterirdischen Teilen an allen Standorten. Mit Ausnahme der Proben von der Brecherspitze, sind die maximalen Konzentrationsschwankungen jedoch nicht genau gleichzeitig mit denen im Stengel.

Es zeigt sich eine gewisse Erhöhung der relativen Schwankungsbreite über 75 % von Blättern (1 Wert), zu den Stengeln (2 Werte) und den unterirdischen Teilen (4 Werte). Allerdings besteht keine direkte Korrelation der Schwankungsbreiten zu einem der Standortsfaktoren.

Die maximalen Konzentrationen liegen in den Blättern 80 - 95 %, in den Stengeln zwischen 20 und 80 % und in den unterirdischen Teilen zwischen 60 und 90 % über denen von Quercetin-galacturonid.

Auch hinsichtlich der maximalen Konzentrationen läßt sich keine direkte Relation zu einem der Standortsfaktoren finden. Es fällt jedoch auf, daß am Standort I die niedrigsten Konzentrationen in den Blättern und Stengeln, jedoch die höchste Konzentration in den unterirdischen Teilen nachgewiesen wurde. Am Standort IVa findet sich umgekehrt die höchste Konzentration in den Blättern und sehr niedrige Konzentrationen in den Stengeln und unterirdischen Teilen.

Bei den Stengeln an den Standorten I, II, IVa findet man z.T. eine gewisse Parallelität im Kurvenverlauf zu Quercetin-galacturonid, die ebenfalls in den unterirdischen Teilen an den Standorten II, III, IVa, IVb auftritt. Bei III zeigt sich in

den unterirdischen Teilen außerdem eine Parallelität zu Quercetin-rhamnosid, Isoquercitrin und Quercitrin.

i) Kaffeessäure

Kaffeessäure kommt in sämtlichen Pflanzenteilen vor, teilweise jedoch nur in Spuren und periodisch. Die maximalen Konzentrationen nehmen von den Blättern über die Stengel zu den unterirdischen Teilen hin ab.

Ob außer in den Blättern auch in den Stengeln und unterirdischen Teilen eine Synthese von Kaffeessäure erfolgt, läßt sich wegen der kaum ausgeprägten Jahresschwankung nicht entscheiden.

In den Blättern läßt sich im Allgemeinen eine Abhängigkeit der Konzentrationen vom Entwicklungszustand feststellen. An den Standorten III, IVa, IVb liegt analog der biogenetisch verwandten Chlorogensäure ein Maximum der Konzentrationen zu Beginn der Blattentwicklung vor, ein Minimum im Zustand der Blüte und Frucht reife. Am Standort I verläuft die Kurve ebenfalls parallel zu der der Chlorogensäure, - also erst ansteigend, dann abfallend - allerdings viel weniger ausgeprägt und ohne Abnahme kurz vor Blattabwurf. Nur am Standort II läßt sich eine Parallelität zur Chlorogensäure nicht feststellen, jedoch eine ebenso drastische Konzentrationsabnahme, allerdings erst während der Frucht reife (Bei Chlorogensäure tritt die starke Abnahme zwischen Blüte und Fruchtansatz auf).

In keinem Fall lassen sich bei den Stengeln und unterirdischen Teilen Konzentrationsschwankungen eindeutig messen.

Generell können an den 5 Standorten keine Gemeinsamkeiten im Konzentrationsverlauf in den Blättern festgestellt werden, abgesehen von der Erhöhung zu Beginn der Blattentwicklung an den Standorten III, IVa und IVb.

Die relativen Schwankungsbreiten der Konzentrationen gehen bei den Blättern aller Standorte bis zu 100 %, in den Stengeln und den unterirdischen Organen sind die Schwankungsbreiten aus den oben genannten Gründen nicht erfaßbar. Relationen zu einem oder mehreren Standortsfaktoren konnten nicht gefunden werden.

Die maximalen Konzentrationen an den Standorten I, III, IVa, IVb schwanken zwischen 1 und 7 % der absoluten Konzentrationen

von Quercetin-galacturonid, die am Standort II liegen jedoch nur 50 % darunter. (In den Stengeln und den unterirdischen Teilen liegen die maximalen Konzentrationen in der Regel nur in quant. nicht erfaßbaren Mengen vor.)

Eine Beziehung der maximalen Konzentration an Kaffeesäure zu einem Standortsfaktor oder zur maximalen Konzentration von Chlorogensäure läßt sich nicht feststellen.

Parallelität im Kurvenverlauf mit Chlorogensäure findet sich an den Standorten I, III, IVa, IVb, aber nicht am Standort II. In den Stengeln und in den unterirdischen Teilen ist sie z.T. als Folge der nicht meßbaren Konzentrationen in keinem Teil nachweisbar.

j) Anthocyane

Früchte:

Die Anthocyanidin-diglykoside dominieren gegenüber den Monoglykosiden. Dieser Befund ist vom Reifezustand unabhängig.

Die Diagramme zeigen deutlich, daß der Anthocyangehalt vom reifen (bereits schwarzblauen) zum "überreifen" Zustand der Früchte noch drastisch zunimmt (Ausnahme: Aglykone). Insofern lassen sich die Anthocyanmengen der Pflanzen verschiedener Standorte nur dann sinnvoll vergleichen, wenn die Früchte in etwa dem gleichen Reifezustand geerntet werden. Vergleichbar sind unter dieser Voraussetzung jeweils die ersten von zwei Säulen. Der Vergleich zeigt, daß an allen Standorten alle identifizierten Anthocyane und Anthocyanidine produziert werden - allerdings in z.T. recht verschiedenen Konzentrationen-. Weiterhin zeigt ein Vergleich der Verhältnisse von Standort IVa und IVb, daß an dem der stärkeren Einstrahlung ausgesetzten Südhang IVb durchwegs mehr Anthocyan synthetisiert wird als am Nordhang IVa. Dies trifft bei den Delphinidin- und Cyanidin-anthocyanen auch für die Standorte II (Wald) und III (Moor) zu. Allerdings zeigt ein Vergleich der "überreifen" Früchte, daß wider Erwarten am lichtschwächsten Standort II die weitest aus höchsten Anthocyanmengen vorkommen. Eine physiologische Erklärung hierfür haben wir zur Zeit nicht.

SUOMALAINEN und KERÄNEN (71) sind in ihrer Studie über die

Entwicklung des Anthocyanmusters der Heidelbeere zu dem Schluß gelangt, daß Cyanidin-3-glucosid und ein weiteres Cyanidin-glykosid (Cyanidin-arabinoglucosid ?) den übrigen Anthocyanen in der Synthese und Anreicherung vorausseilen. Bei den hier untersuchten Früchten zeigen Malvidin-3-glucosid und -3-galactosid, sowie Cyanidin-3-arabinosid und Petunidin-arabinosid ein entsprechendes Verhalten. Alle übrigen Anthocyane reichern sich während des Reifungsprozesses an, während die genannten 4 Pigmente bereits zum ersten Entnahmetermin die maximale Konzentration erreicht haben.

Die qualitative Übereinstimmung der Anthocyanmuster der hier untersuchten Pflanzen und das Abweichen dieser Anthocyanmuster von den in der Literatur beschriebenen (CASOLI et al. (11), SUOMALAINEN u. ERIKSSON (70), vgl. auch Angaben über Fruchtfärbung bei HEGI (30)), legen die Annahme nahe, daß es chemische Rassen von *Vaccinium myrtillus* gibt und daß die hier untersuchten Pflanzen alle einer Rasse angehören (= *formae typica*, HEGI (30)).

Blüten:

Mengenbestimmungen (E/g Trockengewicht) konnten vom Cyanidin-3,5-diglucosid und vom Cyanidin-3-glucosid durchgeführt werden; Petunidin-arabinosid kommt in den Blüten an allen untersuchten Standorten nur in Spuren vor.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Früchten dominiert bei den Blüten und Blättern das Cyanidin-monoglucosid mengenmäßig über das Cyanidin-diglucosid. Wie bei den Früchten und Blättern ergeben sich auch hier deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten, was auch bereits in der Farbsintensität der blaßrosa bis rotbraunen Blüten zum Ausdruck kommt. Der Gehalt an beiden Anthocyanen nimmt in der Reihenfolge der Standorte III, IVa, I, IVb, II ab.

Eine Korrelation des Anthocyangehaltes zu den ermittelten Standortsfaktoren ergibt sich beim pH-Wert, der entsprechend der oben genannten Reihenfolge von Standort III bis II zunimmt. Je saurer das Substrat ist, desto höhere Anthocyankonzentrationen wurden gefunden.

Blätter:

Bei den Blattanthocyanen handelt es sich durchwegs um Herbstanthocyane; die Proben wurden zwischen dem 19.8.1970 und dem 7.10.1970 gesammelt.

Es treten die gleichen Cyanidin-glucoside wie in den Blüten auf, an Stelle des Petunidin-arabinsids der Blüten findet sich hier Petunidin-galactosid. Wie die Mengenbestimmung von allen 7 Anthocyanen zeigt, war das Maximum der Herbstanthocyanbildung an den Standorten I und III beim Sammeltermin deutlich überschritten, während an den Standorten IVa und IVb der erste Entnahmetermin nahe dem Beginn der Herbstfärbung lag.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse muß man berücksichtigen, daß, wie bereits der Augenschein lehrte, eine gegenseitige Beschattung der Blätter unterschiedliche Anthocyanbildung in diesen verursacht. Es wurden von den zur Verfügung stehenden Pflanzen jeweils die mit der stärksten Herbstanthocyanbildung ausgewählt.

In erster Linie fällt auf, daß am Standort II kein Herbstanthocyan gebildet wurde. Beim weiteren Standortvergleich ergibt sich eine andere Reihenfolge als bei den Blüten- und Fruchtanthocyanen. Dies läßt vermuten, daß die Herbstanthocyanbildung von anderen Faktoren gesteuert wird, als die Anthocyanbildung in den Blüten und Früchten.

Verschiedentlich wurden Korrelationen zwischen dem Auftreten von Anthocyanen und dem anderer Flavonoide sowie aromatischer Säuren (Kaffeensäure, Chlorogensäure) bei der Herbstfärbung postuliert (PAECH (48) und REINIK (49)). Ein solcher Zusammenhang erscheint vereinzelt, jedoch nicht generell bei den vorliegenden Untersuchungen (z.B. am Standort IVb: Konzentrationserhöhung von Quercetin-galacturonid, Isoquercitrin und Quercetin-3-arabinsid zu Beginn der Herbstfärbung). Eine eindeutige Bestätigung der o.g. Ansicht liefern diese Befunde jedoch nicht.

3.2. Solidago virgaurea L.

3.2.1. Beschreibung der Standorte

I. Eitzenberger Weiher (Osterseen-Gebiet)

Lage: Meßtischblatt 8234 - Penzberg: 44 51950 Rechts

52 94000 Hoch

Höhe: 615 m; Neigung 5° SO;

Die Standortbeschreibung ist identisch mit der auf S.15 wiedergegebenen Beschreibung für *Vaccinium myrtillus*. Zusätzlich erfolgte eine Probennahme am 19.5.1970. Sie ergab folgende Meßwerte:

Tab. 23

A) <u>Bodentemperatur (°C)</u>		19.5.1970
<u>Tiefe (cm)</u>		
5 cm		10,1
15 cm		9,08
25 cm		7,5
B) <u>Wassergehalt (%)</u>		
<u>Meßbereich</u>		
2 - 10 cm		76,1
10 - 20 cm		80,2
C) <u>Lichtmessung</u>		
<u>Lux x 10³</u>		
		*)
		25 - 30

*) bewölkt;

IV. Krummholzstufe der Kalkalpen (Erecherspitze, Schlierseer Berge)

b) S - exponierter Hang unterhalb des Westgrates

Lage: Meßtischblatt 8337 - Josefthal: 44 90000 Rechts

52 81150 Hoch

Höhe: 1620 m; Neigung: 25° Süd;

Die Standortbeschreibung ist identisch mit der auf S.21 wiedergegebenen Beschreibung für *Vaccinium myrtillus*.

c) N - exponierte Verflachung im W-Grat;

Lage: Meßtischblatt 8337 - Josefthal: 44 90270 Rechts

52 81940 Hoch

Höhe: 1640 m; Neigung: 5° Nord;

Tab.24: Charakterisierung des Bodens.

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
1 cm					Streuauflage aus Moos- und Grasresten;
1-10 cm	6,02	42,2	1,02	41,3	Stark zersetzte Humusschicht, mit Wurzeln etwas verfilzt, schwarz-braun, krümelig;
10-25 cm	6,70	34,2	0,70	48,8	Sehr humos, schmierig, tonhaltig, stärker verdichtet, schwächer durchwurzelt (von Pinus mugo), kaffeebraun, liegt dem Felsen auf.

Tab.25: Jahresgänge

	7.6. 1970	7.7. 1970	3.8. 1970	19.8. 1970	9.9. 1970	7.10. 1970
A) <u>Bodentemp. (°C)</u>						
Tiefe						
5 cm	8,0	20,0	15,1	12,5	12,0	6,0
15 cm	7,5	17,2	14,5	11,0	10,2	5,5
25 cm	6,5	13,1	13,2	10,1	9,1	5,0
B) <u>Wassergeh. (%)</u>						
Meßbereich						
-10 cm	71,3	68,5	68,1	70,8	67,1	65,3
10-25 cm	72,4	67,3	65,8	71,0	69,8	67,2
C) <u>Lichtmessung</u>						
Lux x 10 ³	40	40	80	**) 2-30	70	45-50

**) stark bewölkt;

Pflanzendecke:

Prenanthes purpurea L.; *Solidago virgaurea* L.; *Carex digitata* L.;
Vaccinium vitis idaea L.; *Calluna vulgaris* (L.) Hull; *Rhododendron*
hirsutum L.; *Calamagrostis villosa* Gmelin; *Lycopodium annotinum* L.;
Pinus mugo Turra (teilw. abgestorben); *Sorbus chamaemespilus* (L.)
 Cr.; *Melampyrum pratense* L.; *Lotus corniculatus* L.

Gesellschaft:

Vaccinio-Rhododendretum ferrugini Br.-Bl.27. (*Rhododendrum*
hirsutum ist wohl untypisch hier !)

V. Waldrand der voralpinen Moränenlandschaft (Autobahn Garmisch)

Lage: Meßtischblatt 8134 - Königsdorf: 44 52280 Rechts

52 95850 Hoch

Höhe: 600 m; Neigung: 0°;

Tab.26: Charakterisierung des Bodens

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
1 cm					Streuauflage aus Nadel-, Laub- und Moosresten;
1-10 cm	4,39	23,8	1,5	15,9	Mullhumus, krümelig, stark filzig durchwurzelt, schwarzbraun;
10-20 cm	4,56	6,8	0,5	13,6	Sandiger Lehm, z.T. ge- schichtet, kantig brechend, humusarm, gelb-braun-grau;
unter 20 cm	4,76	6,6	0,4	16,5	s.o.

Bemerkung:

Wie beim Wald der montanen Stufe, unscharfe Trennung der
 Horizonte.

Tab.27: Jahresgänge

	19.5. 1970	7.6. 1970	19.7. 1970	18.8. 1970	7.9. 1970	30.9. 1970
A) <u>Bodentemp. (°C)</u>						
Tiefe						
5 cm	9,8	15,2	17,3	14,5	14,2	12,0
15 cm	9,5	14,1	16,0	13,5	13,0	11,5
25 cm	9,3	12,0	14,2	12,5	12,0	11,0
B) <u>Wassergeh. (%)</u>						
Meßbereich						
2-10 cm	42,3	34,5	35,3	38,5	34,2	35,5
10-20 cm	40,0	32,8	33,1	42,1	32,0	36,0
C) <u>Lichtmessung</u>	*)			*)		**)
Lux $\times 10^3$	0,8-1	3-3,5	3-4	3	4-5	2-3

*) bewölkt; **) stark bewölkt;

Pflanzendecke:

Solidago virgaurea L.; *Picea abies* (L.) Karst.; *Eupatorium cannabinum* L.; *Senecio fuchsii* (Gmel.) Durand; *Alnus glutinosa* (L.) Gaertn; *Vaccinium myrtillus* L.; *Carex silvatica* Huds.; *Deschampsia caespitosa* (L.) P.B.; *Brachypodium pinnatum* (L.) P.B.; *Luzula silvatica* (Huds.) Gaud.; *Ajuga reptans* L.; *Sanicula europaea* L.; *Viola odorata* L.; *Leucobrium glaucum* (L. ap. Hedw.) Schimper.; *Hylocomium splendens* Hedw.

Gesellschaft:

Saumgesellschaft des *Vaccinio-Piceion* Br.-Bl. 38 mit Kahlschlagarten.

VI. Bergmatte der Kalkalpen (Brecherspitze, Schlierseer Berge)

Lage: Meßtischblatt 8337 - Josefthal: 44 89820 Rechts

52 81760 Hoch

Höhe: 1540 m; Neigung: 20° West-Süd-West;

Tab.28: Charakterisierung des Bodens

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
1 cm					Streuauflage aus Grasresten;
1- 5 cm	4,70	13,8	1,36	10,2	1.Horizont: Humos, stark mit Wurzeln verfilzt, Anthoxantum-Geruch (Cumarin), schwärzlichgrau
5-10 cm	4,73	11,6	0,69	16,8	2.Horizont: Humusärmer, mäßig-gut durchwurzelt, grau-bräunlich, mit Eisenoxidaussfällungen
10-20 cm	5,0	7,4	0,22	33,5	3.Horizont: gelb-brauner Lehm, schwach durchwurzelt, stark verdichtet, kantig brechend;
unter 20 cm	5,4	5,6	0,11	49,1	Toniger Lehm, stärker gebleicht (reduzierte Phase), hellgelblich-grau, bis blaugrünstlich;

Tab. 29: Jahresgänge

		7.6. 1970	7.7. 1970	3.8. 1970	19.8. 1970	9.9. 1970
A) <u>Bodentemperatur (°C)</u>						
Tiefe:	5 cm	11,2	16,0	16,0	14,0	14,1
	10 cm	9,9	14,2	15,1	13,1	13,5
	15 cm	9,5	12,0	14,5	12,5	13,0
	25 cm	9,2	10,5	13,8	11,0	12,1
B) <u>Wassergehalt (%)</u>						
Meßbereich:	5 cm	62,1	61,1	61,5	55,5	49,2
	5 - 10 cm	51,6	46,3	45,6	33,6	32,9
	10 - 20 cm	29,2	29,1	29,2	28,2	29,9
	unter 20 cm	28,5	28,0	32,8	27,5	30,4
C) <u>Lichtmessung</u>						
Lux $\times 10^3$		40	40	80	**) 17	70

**) stark bewölkt;

Pflanzendecke:

Nardus stricta L.; Campanula scheuchzeri Vill.; Homogyne alpina (L.) Cass.; Antennaria dioica (L.) Gaertn.; Carex montana L.; Carex pallescens L.; Carex pilulifera L.; Gentiana pannonica Scop.; Anthoxantum odoratum L.; Deschampsia caespitosa (L.) P.B.; Hypericum maculatum Cr.; Luzula campestris (L.) D.C.; Leucorchis albida (L.) E.Mey.; Trifolium pratense L.; Potentilla erecta (L.) Raeusch; Potentilla aurea Torn.; Ligustrum Mutellina (L.) Cr.;

Gesellschaft:

Nardetum alpigetum Br. - Bl. 49

3.2.2. Beschreibung der Entwicklungsstadien

Die Pflanzen wurden während der im folgenden aufgeführten Entwicklungsstadien gesammelt:

1. Im Rosettenzustand; Frühjahr 1970.
 - 1a. Pflanzen mit Stengeln und Blättern; Frühjahr 1970.
2. Erstes Auftreten von Blütenknospen; Frühsommer 1970.
 - 2a. Alle Blütenknospen ausgebildet; Frühsommer 1970.
 - 2b. Beginn des Aufblühens; Frühsommer 1970.
3. Volle Anthese; Sommer 1970.
 - 3a. Beginn der Fruchtbildung; Spätsommer 1970.
 - 3b. Fortgeschrittene Fruchtreife, Früchte z.T. schon ausgefallen; Herbst 1970.
 - 3c. Ende der Fruchtentwicklung, ältere Fruchtstände völlig leer; Herbst 1970.
4. Oberirdische Pflanzenteile bereits teilweise vertrocknet, Früchte völlig ausgestreut; Herbst 1970.

Die genauen Entnahmeterminen sind in den Tabellen 50 - 54 enthalten. Nach Möglichkeit wurden an jedem Standort immer Pflanzen aller oben aufgeführten Entwicklungsstadien gesammelt, gelegentlich war jedoch Material des einen oder anderen Stadiums nicht zu erhalten.

Es wurden jeweils ganze Pflanzen entnommen, und dann die einzelnen Organe (Blüten, Blätter, Sproß, unterirdische Teile) getrennt aufgearbeitet.

3.2.3. Identifizierung der Flavonoide und Zimtsäurederivate

3.2.3.1. Bisherige Kenntnis der Inhaltsstoffe

Bereits 1958 fanden BJORKMAN u. HOLMGREN (9) ein Blütenanthocyan in *Solidago virgaurea*, das sie als Cyanidin-3-glucosylglucosid identifizierten. SCHILCHER (55,56) zeigte in seinen Untersuchungen über die Flavonoide in *Solidago virgaurea*, daß außer Quercitrin (Quercetin-3-rhamnosid), welches bereits von FUCHS (21)

beschrieben wurde, noch Rutin (Quercetin-3-rutinosid), Isoquercitrin (Quercetin-3-glucosid), Astragalin (Kämpferol-3-glucosid), Nicotiflorin (Kämpferol-3-rhamnoglucosid) und die Aglykone Quercetin und Kämpferol vorkommen. Desweiteren wies SCHILCHER (55) noch Chlorogensäure, Isochlorogensäure und Kaffeesäure als Hydroxyzimtsäurederivate nach. Einen ähnlichen Befund wie SCHILCHER erzielte auch SKRZYPCZAKOWA (63) bei ihren Untersuchungen über verschiedene Solidagoarten.

3.2.3.2. Identifizierung der bekannten Inhaltsstoffe

In den vorliegenden Untersuchungen konnten durch Cochromatographie mit authentischen Testsubstanzen in verschiedenen Fließmittelgemischen (s.2.2.1.) außer Quercitrin und dem Blütenanthocyan sämtliche der von den genannten Autoren beschriebenen Pflanzenstoffe nachgewiesen werden.

Das Fehlen von Quercitrin bei allen Proben von Solidago virgaurea läßt sich wahrscheinlich nur damit erklären, daß dieses Glycosid in sehr geringer Konzentration vorkommt und erst nach vorausgehender Anreicherung chromatographisch nachgewiesen werden kann.

Das Vorkommen von Cyanidin-3-glucosylglucosid in den Blüten von Solidago virgaurea erscheint sehr fragwürdig, da weder auf Grund der Blütenfärbung, noch bei der chromatographischen Isolierung der Flavonoide ein Hinweis für das Vorkommen eines solchen Blütenpigmentes gegeben war. Allerdings wurden in der Sproßepidermis und in der Wurzelrinde der unterirdischen Teile ein Anthocyan gefunden (s. 3.2.3.3.), das möglicherweise mit dem von BJORKMAN u. HOLMGREN (9) beschriebenen Glucosylglucosid identisch ist.

Folgende bekannten Inhaltsstoffe wurden in Solidago virgaurea identifiziert:

Quercetin-3-glucosid	(Isoquercitrin)
Quercetin-3-rutinosid	(Rutin)
Kämpferol-3-glucosid	(Astragalin)
Kämpferol-3-rhamnoglucosid	(Nicotiflorin)
Kaffeesäure-glucosid	
Chlorogensäure	
Isochlorogensäure	

Die von SCHILCHER (55) erwähnten Aglykone Quercetin und Kämpferol wurden bei diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt, da nur die wasserlöslichen Flavonoide mit der beschriebenen Extraktionsmethode (s. 2.1.2.) erfaßt wurden.

3.2.3.3. Identifizierung weiterer Inhaltsstoffe

3.2.3.3.1. Quercetin-3-arabinosid

Quercetin-3-arabinosid wurde ausschließlich in den Blüten und Blättern gefunden, und durch Cochromatographie mit authentischem Quercetin-3-arabinosid, durch Identifizieren der Hydrolysenprodukte, durch Aufnahme des Absorptionsspektrums ($\lambda_{\max}$ in MeOH) und mit flavonolspezifischen Sprühreagenzien (s. 2.2.4.1.) auf den Chromatogrammen nachgewiesen.

3.2.3.3.2. Cyanidin-glucosid

Aus der Sproßepidermis und aus der Wurzelrinde der unterirdischen Teile konnte ein blau-violettes Pigment isoliert werden, das nach der sauren Hydrolyse (s. 2.3.1.) chromatographisch Cyanidin und Glucose lieferte.

Tab. 30 Identifizierung des Anthocyans in *Solidago virgaurea*

Pigment	Rf-Werte (x 100)			Spektral- photomet. Bestimmg. $\lambda_{\max}$ (nm)	Hydrolysenprodukte	
	Bu/HCl	E/HCl	Form.		Aglykon	Zuckercomp. (Papierchrom.+ Radioautograph.)
Glykosid	13	18	-	527	Cyanidin	Glucose
Aglykon	-	-	36	536	-	-
Cyanidin	-	-	35	535	-	-
Cy-3-gal. ⁺	9	14	-	526	-	-

⁺) Isoliert aus den Früchten von *Sorbus aucuparia*.

Möglicherweise ist dieses Cyanidin-glucosid mit dem von BJORKMAN u. HOLMGRÉN (9) in den Blüten gefundenen Cyanidin-3-glucosylglucosid identisch.

3.2.4. Verteilung der gefundenen Flavonoide und Säuren auf die einzelnen Pflanzenorgane

In den einzelnen Pflanzenorganen konnten folgende Verbindungen chromatographisch isoliert und zum größten Teil auch quantitativ erfaßt werden:

<u>Blüten</u>	<u>Blätter</u>	<u>Sproß</u>	<u>unterird. Teile</u>
Q-3-arabinosid	Q-3-arabinosid	---	---
Q-3-glucosid	Q-3-glucosid	Q-3-glucosid	---
Q-3-rutinosid	Q-3-rutinosid	Q-3-rutinosid	---
K-3-glucosid	K-3-glucosid	---	---
K-3-rhamnogluc.	K-3-rhamnogluc.	K-3-rhamnogluc.	---
Kaffeesäure-glc.	Kaffeesäure-glc.	Kaffeesäure-glc.	Kaffeesäure-glc.
Chlorogensäure	Chlorogensäure	Chlorogensäure	Chlorogensäure
Isochlorogensre.	Isochlorogensre.	Isochlorogensre.	Isochlorogensre.
---	---	Cyanidin-glc.	Cyanidin-glc.

3.2.5. Konzentrationsabhängigkeit der Verbindungen von Entwicklungs- zustand und Standort

3.2.5.1. Quantitative Bestimmung der Inhaltsstoffe

Die Konzentrationen der chromatographisch isolierten Verbindungen wurden in der Regel spektrophotometrisch bestimmt (s. 2.3.2.), der Gehalt von Cyanidin-glucosid jedoch densitometrisch (s. 2.3.3.). Soweit Testsubstanzen zur Verfügung standen, konnte die Konzentration in mg/g Trockengewicht (mg/gTg) festgestellt werden, in allen anderen Fällen wurde wie bei *Vaccinium* (s.S. 15 ff) die Extinktion pro g Trockengewicht (E/gTg) angegeben.

3.2.5.2. Standortvergleich

Die Schwankungsbreite der Konzentrationen der einzelnen Verbindung wurde nach dem gleichen Schema bestimmt, wie es unter 3.1.5. bei *Vaccinium myrtillus* angegeben ist.

Da die Berechnung eines Mittelwertes bei den Proben von *Solidago virgaurea* infolge zu großer Konzentrationsunterschiede (mehr als

50 %) nicht sinnvoll erschien, wurden nur die maximalen Konzentrationen in Extinktionseinheiten pro g Trockengewicht (E/gTg) angegeben.

Die in den folgenden Tabellen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Blü/F = Blüten/Früchte
 Blä. = Blätter
 Spr. = Sproß
 uT. = unterirdische Teile
 mKz = maximale Konzentration

Tab. 31

Standort I: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite				Stoffmenge mKZ			
	Blü/F	Blä.	Spr.	uT.	Blü/F	Blä.	Spr.	uT
Q-3-arabinosid	3	-	-	-	3,9	-	-	-
Q-3-glucosid	3	3	3	-	66,4	23,6	2,9	-
Q-3-rutinosid	3	3	3	-	177,2	347,8	56,3	-
K-3-glucosid	3	3	-	-	12,2	17,0	-	-
K-3-rhamn-gluc.	3	3	3	-	12,2	124,2	5,8	-
Kaffeesäure-gluc.	3	3	3	2	193,7	97,8	48,6	93,1
Isochlorogensäure	3	3	3	3	695,3	576,8	109,1	110,2
Chlorogensäure	3	2	2	3	287,3	687,7	147,0	71,2
Cy-glucosid	-	-	3	3	-	-	3,8	2,1

Tab. 32

Standort IVb: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite				Stoffmenge mKZ			
	Blü/F	Blä.	Spr.	uT	Blü/F	Blä.	Spr.	uT
-3-arabinosid	3	-	-	-	7,1	-	-	-
-3-glucosid	3	3	3	-	44,2	7,6	2,9	-
-3-rutinosid	3	3	3	-	98,4	171,0	14,2	-
-3-glucosid	3	3	-	-	11,25	2,4	-	-
-rhamno-glucosid	3	3	3	-	18,1	33,7	10,2	-
Kaffeesäure-gluc.	3	3	3	3	62,4	56,7	15,1	235,9
Isoschlorogensäure	3	3	3	2	639,5	246,3	45,5	248,5
Chlorogensäure	3	3	3	3	398,8	367,7	101,5	290,0
γ-glucosid	-	-	3	3	-	-	3,7	11,2

Tab. 33

Standort IVc: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite				Stoffmenge mKZ			
	Blü/F	Blä.	Spr.	uT	Blü/F	Blä.	Spr.	uT
-3-arabinosid	3	-	-	-	8,8	-	-	-
-3-glucosid	3	3	3	-	39,0	13,0	2,6	-
-3-rutinosid	3	3	3	-	103,0	256,3	28,4	-
-3-glucosid	3	3	-	-	4,6	3,9	-	-
-rhamno-glucosid	3	3	3	-	16,2	56,1	Spur	-
Kaffeesäure-gluc.	3	3	3	3	45,6	31,2	27,7	105,4
Isoschlorogensäure	3	3	3	3	466,5	244,4	86,5	314,3
Chlorogensäure	3	3	3	3	263,3	349,6	109,1	146,2
γ-glucosid	-	-	3	2	-	-	9,4	10,4

Tab. 34

Standort V: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite				Stoffmenge mKZ			
	Blü/F	Blä.	Spr.	uT	Blü/F	Blä.	Spr.	uT
Q-3-arabinosid	3	-	-	-	9,9	-	-	-
Q-3-glucosid	3	3	3	-	55,6	11,1	2,1	-
Q-3-rutinosid	3	3	3	-	124,6	98,4	39,7	-
K-3-glucosid	3	3	-	-	12,0	1,3	-	-
K-rhamno-glucosid	3	3	-	-	10,28	37,1	-	-
Kaffeesäure-gluc.	2	3	2	2	36,5	82,0	20,4	92,4
Isochlorogensäure	2	3	3	3	1195,8	473,7	128,3	121,7
Chlorogensäure	2	3	2	3	284,2	683,5	169,5	71,2
Cy-glucosid	-	-	3	3	-	-	1,5	3,1

Tab. 35

Standort VI: (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozentuale Schwankungsbreite				Stoffmenge mKZ			
	Blü/F	Blä.	Spr.	uT	Blü/F	Blä.	Spr.	uT
Q-3-arabinosid	3	-	-	-	5,2	-	-	-
Q-3-glucosid	3	3	3	-	32,5	7,3	5,2	-
Q-3-rutinosid	3	3	3	-	76,7	255,4	35,1	-
K-3-glucosid	3	3	-	-	2,0	4,9	-	-
K-rhamno-glucosid	3	3	3	-	18,0	123,0	5,3	-
Kaffeesäure-gluc.	3	3	2	3	104,8	58,2	5,5	96,1
Isochlorogensäure	3	3	2	3	1215,0	210,9	87,4	117,7
Chlorogensäure	3	3	3	2	427,8	551,0	259,6	46,6
Cy-glucosid	-	-	3	3	-	-	4,8	3,1

3.2.6. Auswertung der Ergebnisse

3.2.6.1. Konzentrationsdiagramme von *Solidago virgaurea* L.

Die im folgenden dargestellten Konzentrationsdiagramme (Fig. 9 - 14) geben den Konzentrationsverlauf der einzelnen Verbindungen während einer Vegetationsperiode wieder.

Auf der Ordinate sind die Extinktionseinheiten pro g Trocken-
gewicht (E/gTg) aufgetragen. Für Chlorogensäure und Isochloro-
gensäure sind wegen der hohen Konzentrationen in den Blüten und
Blättern, die durch 3 dividierten Extinktionswerte angegeben.

Auf der Abszisse sind die Entwicklungsstadien, in denen die ein-
zelnen Probenentnahmen erfolgt sind, aufgetragen. Die Abstände
zwischen den einzelnen Entwicklungsstadien sind dabei den Zeit-
spannen der hierfür benötigten Reifungsprozesse annähernd pro-
portional.

Zeichenerklärung für die Diagramme der Flavonolglykoside und
Säuren (Fig. 9 - 13):

..... ▲	Quercetin-3-glucosid (Isoquercitrin)
..... ▼	Quercetin-3-rutinosid (Rutin)
..... ○	Quercetin-3-arabinosid
..... △	Kämpferol-3-rhamnoglucosid (Nicotiflorin)
..... ×	Kämpferol-3-glucosid (Astragalin)
..... ●	Kaffeensäure-glucosid
——— ▼	Isochlorogensäure
——— □	Chlorogensäure

Fig. 9b

Sol.virg., Sto.I
Eitz. Weiher
(Osterseengebiet)
Blätter
(E/g Tg)



Fig. 9a

Sol.virg., Sto.I
Eitz. Weiher
(Osterseengebiet)
Blüten
(E/g Tg)

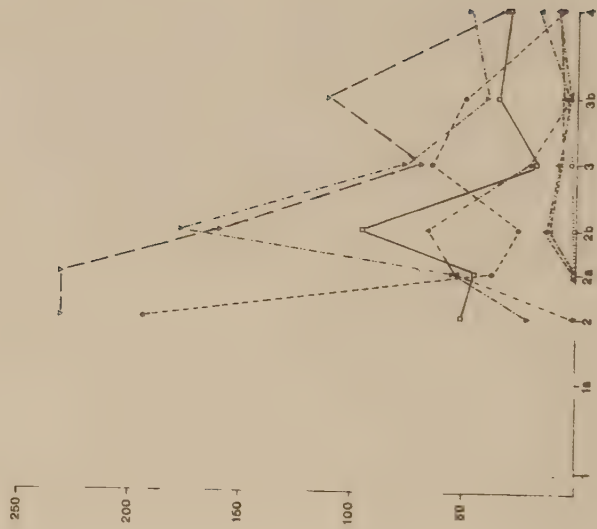


Fig. 10a

Sol.virg.,Sto.IVb
Süd-Hang
(Brecherspitze)
Blüten
(E/g Tg)

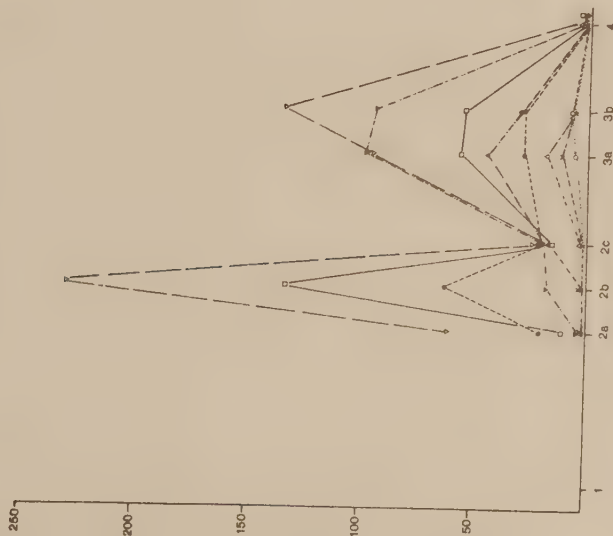


Fig. 9c

Sol.virg.,Sto.I
Eitz. Weiher
(Osterseengebiet)
Sproß
(E/g Tg)



Fig. 9d

Sol.virg.,Sto.I
Eitz. Weiher
(Osterseengebiet)
unterird.Teile
(E/g Tg)

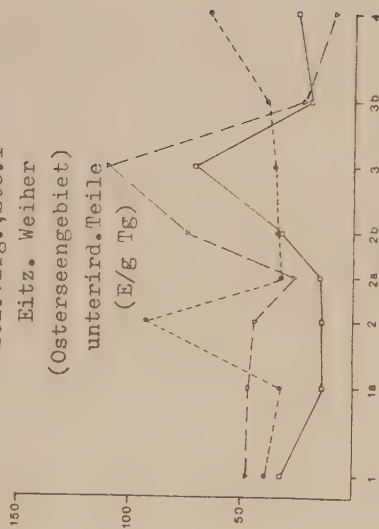


Fig. 10d

Sol. virg., Clo. 176

Süd-Hang

(continued)

unterird. Teile

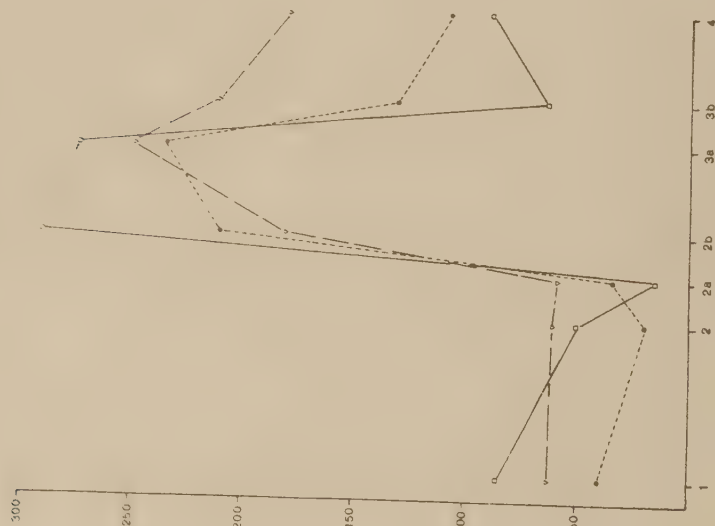
 $(E/\mathbb{F})$ 

Fig. 10b

11. 11. 11.

200-1000

(1871-1872)

1871

 (E/T) 

Fig. 10c

Sol.virg.,Sto.IVb

Süd-Hang

(brecherspitze)

Sproß

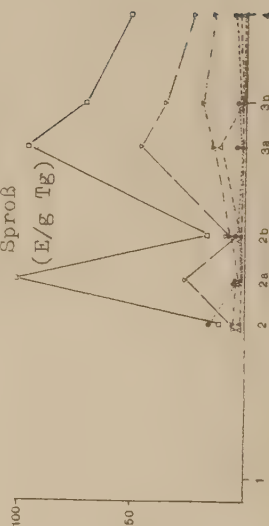
$$\sqrt{(E/T)}$$


Fig. 11b

Sol.virg., Sto.IVc

W-Grat

(Brecherspitze)

Blätter

(E/g Tg)

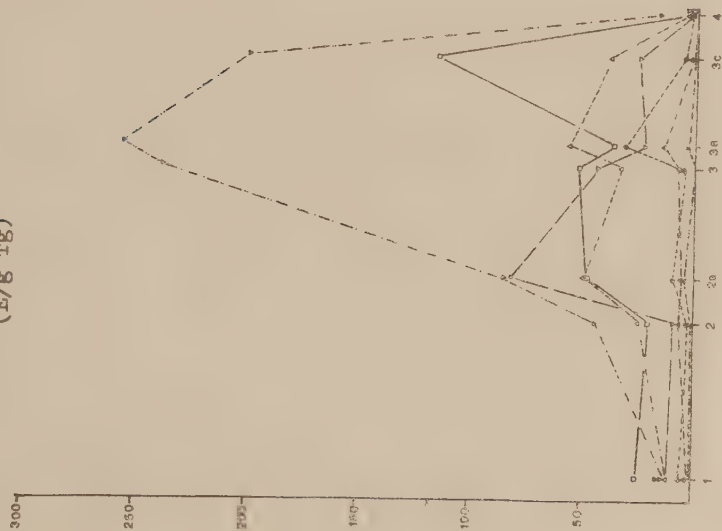


Fig. 11a

Sol.virg., Sto.IVc

W-Grat

(Brecherspitze)

Blüten

(E/g Tg)



Fig. 12a

Sol.virg.,Sto.V

Waldrand

(Autobahn Garmisch)

Blüten

(E/g Tg)

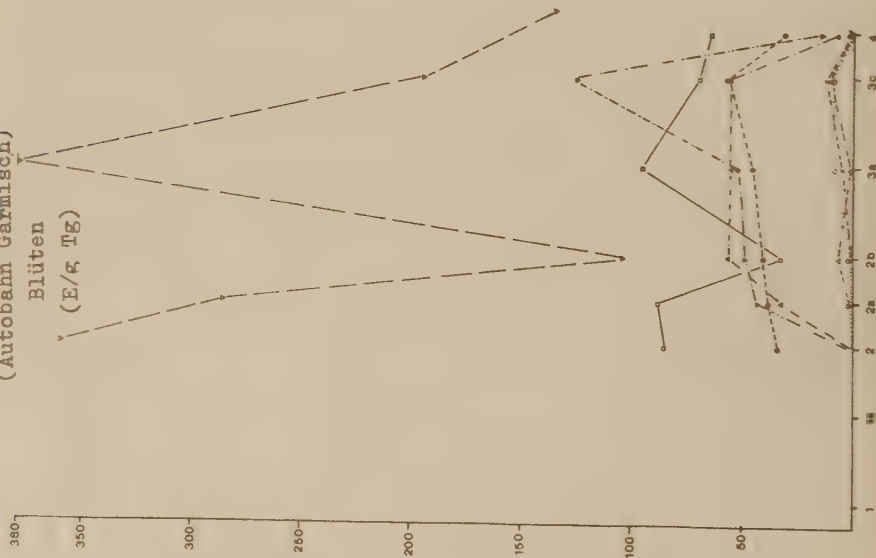


Fig. 11c

Sol.virg.,Sto.IVc

W-Grat

(Brecherspitze)

Sproß

(E/g Tg)

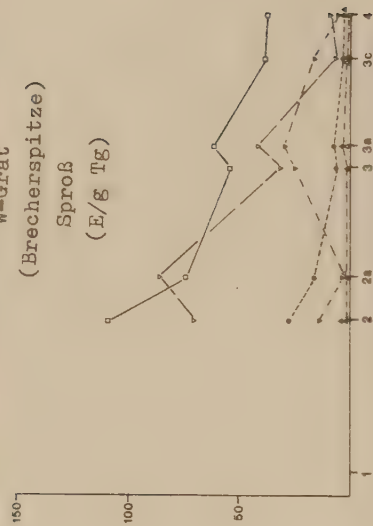


Fig. 11d

Sol.virg.,Sto.IVc

W-Grat

(Brecherspitze)

unterird. Teile

(E/g Tg)

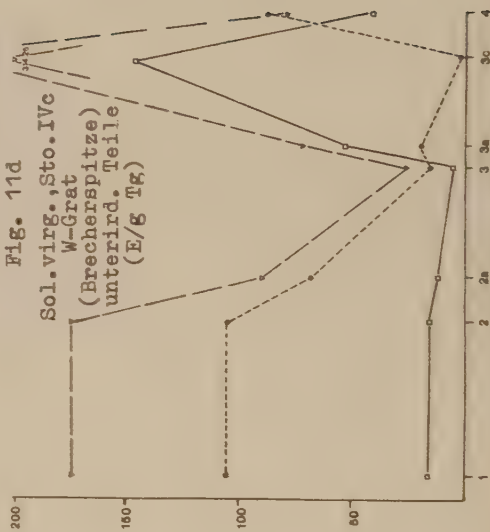


Fig. 12c

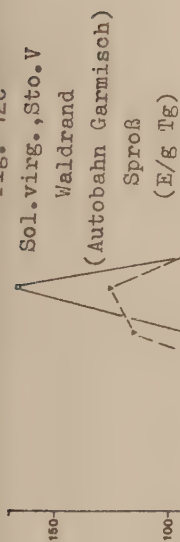


Fig. 12b

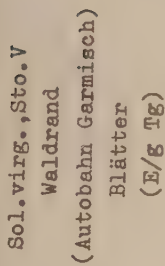


Fig. 12d

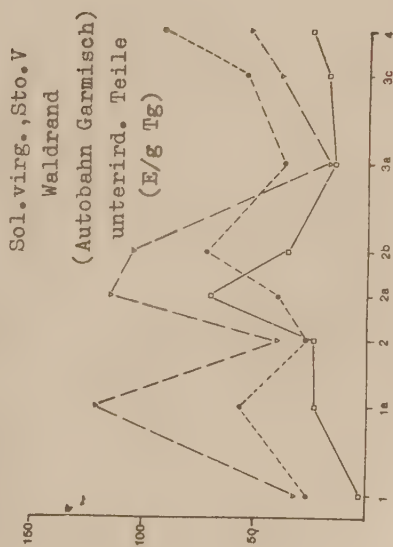
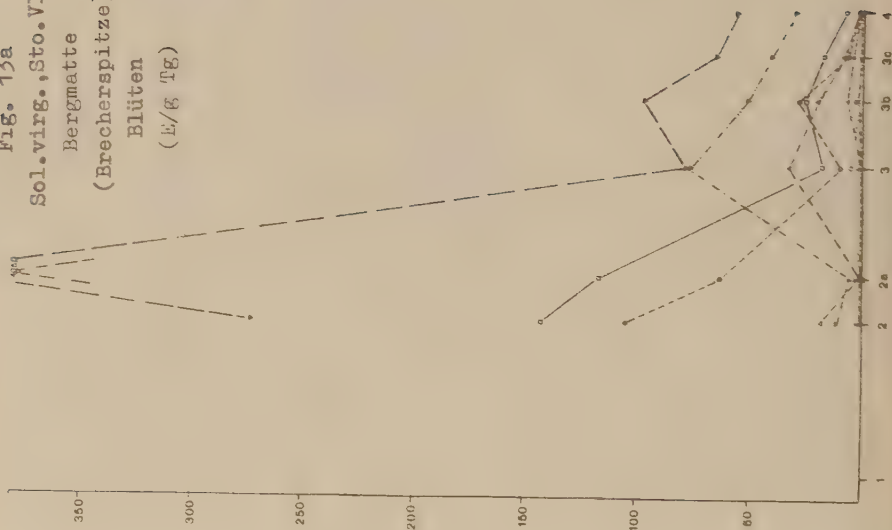


Fig. 13b
Sol. virg., Sto. VI
 Bergmatte
 (Brecherspitze)
 Blätter
 (E/g Tg)



Fig. 13a
Sol. virg., Sto. VI
 Bergmatte
 (Brecherspitze)
 Blüten
 (E/g Tg)



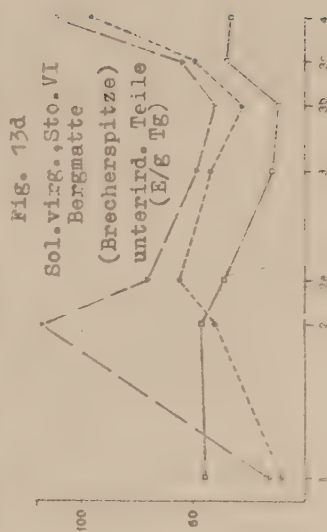
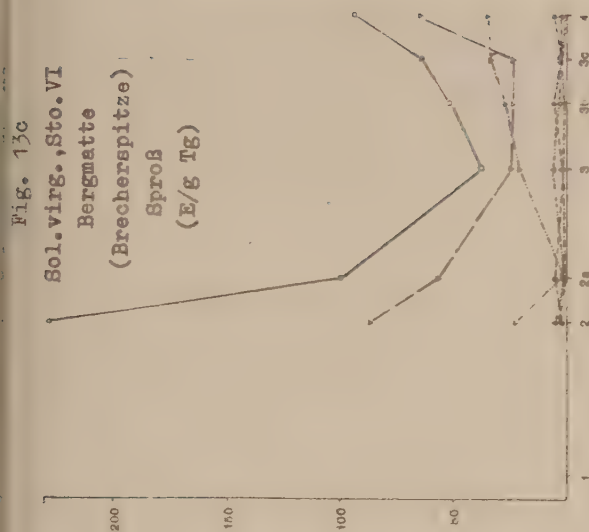


Fig. 14

Anthocyan

Aus Gründen der Übersicht und wegen der geringen Konzentrationen wurden für das Cyanidin-glucosid eigene Diagramme gefertigt.

Auf der Ordinate sind dabei wieder die Extinctionseinheiten pro g Trockengewicht (E/g Tg) aufgetragen und auf der Abszisse die Entwicklungsstadien.

Die in den Diagrammen wiedergegebene Kurven entsprechen jeweils dem Konzentrationsverlauf von Cyanidin-glucosid an den einzelnen Standorten. Für diese wurden folgende Zeichen verwendet:

—●—	Standort I
—■—	Standort IVb
—▲—	Standort IVc
—▼—	Standort V
—x—	Standort VI

Fig. 14a

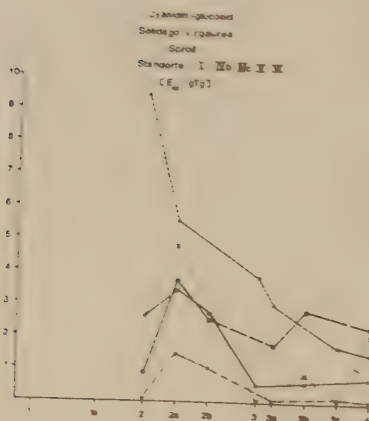
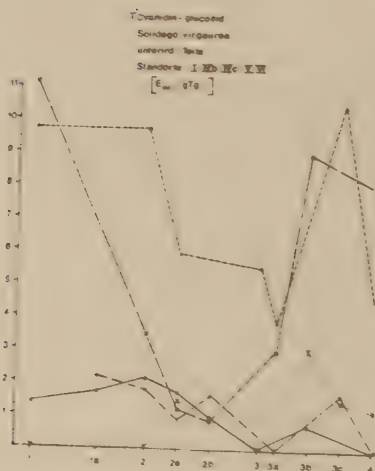


Fig. 14b



3.2.6.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Während die identifizierten Säuren: Chlorogen-, Isochlorogensäure und das Kaffeesäure-glucosid in allen Pflanzenteilen gefunden werden, treten die Flavonolglykoside nur in den oberirdischen Pflanzenteilen auf.

Die relative Schwankungsbreite der Flavonolglykosidkonzentrationen beträgt an allen Standorten in den oberirdischen Teilen bis zu 100 %.

a) Quercetin-3-rutinosid (Rutin)

In allen untersuchten Pflanzen von *Solidago virgaurea* ist Rutin das dominierende Flavonolglykosid. Seine Konzentration in den einzelnen Organen dient deshalb als Bezugsgröße für die übrigen Flavonolglykoside und Säuren.

Die maximalen Rutinkonzentrationen nehmen mit einer Ausnahme (V) in den einzelnen Pflanzenorganen in der Reihenfolge: Blätter - Blüten (Früchte) - Sproß im Verhältnis 100 : 35(VI) - 50(I, IVb, IVc) : 10-15 ab. Am Standort V enthalten die Früchte allerdings um 25 % mehr Rutin als die Blätter.

An den Standorten I, IVc, V zeigt sich im Kurvenverlauf eine deutliche Parallelität zwischen Blüten (und Früchten in den späten Entwicklungsstadien) und Blättern. Dieser Befund, wie auch der Kurvenverlauf in den einzelnen Organen bei den übrigen Standorten, deuten eine organbezogene Eigenständigkeit der Synthese an. Für einen Transport findet sich kein Hinweis aus dem Kurvenverlauf.

Eine Abhängigkeit der Konzentration vom Entwicklungsgang ist an allen Standorten gegeben. Allerdings zeigen die einzelnen Pflanzenorgane unterschiedliche Konzentrationsänderungen. In den Blüten erkennt man in der Regel eine langsame Konzentrationszunahme während der Blütenentwicklung und einen steilen Gipfel je nach Standort während der Anthese oder in den verschiedenen Stadien der Fruchtreife. Zum frühesten Zeitpunkt finden sich die höchsten Konzentrationen am Standort I, dann folgen in der Reihenfolge fortgeschrittener Entwicklungsstadien die Standorte VI, IVb und IVc, V.

Eine Standortsvarianz ergibt sich auch im Kurvenverlauf der

Blätter, da an den Standorten I, IVc, VI nur ein steiles Maximum, an den Standorten IVb, V dagegen zwei zu beobachten sind. An den Standorten I, IVb, V zeigt sich zwischen den Blüten Früchten und Blättern eine gute Übereinstimmung des Frühjahrs - maximums und an den Standorten IVb - VI ebenfalls deutlich die des Herbstmaximums.

In den Sprossen erfolgt im allgemeinen ein langsamer, gegen Ende der Vegetationsperiode ein steiler Konzentrationsanstieg; zum letzten Sammeltermin findet man wieder eine Konzentrationsabnahme wohl infolge eines Abbaus, da ein Transport in die unterirdischen Teile nicht nachzuweisen ist.

In den Blüten bzw. den Früchten (I, IVb, V) und Blättern (IVb, V) - wenn auch nicht mit so ausgeprägten Maxima - findet man z.T. völlige Übereinstimmung im Kurvenverlauf zu Isoquercitrin; in den Blüten und Früchten außerdem durchgehend oder periodenweise (d.h. mit Ausnahme von 1-2 Stadien) zu Kämpferol-rhamnoglucosid (I, IVb), zu Kämpferol-3-glucosid (IVb, V) und zu Quercetin-3-arabinosid (V); in den Blättern (IVb, V, VI) zu Kämpferol-rhamnoglucosid. Eine Ähnlichkeit im Kurvenverlauf mit den beiden Isomeren der Chlorogensäure läßt sich in den Blättern (IVb, V) feststellen.

Bei einem Standortsvergleich findet man, daß am Standort I mit der bestentwickelten Humusschicht in den Blüten, Blättern und Sprossen auch die stärkste Konzentrationszunahme zu verzeichnen ist. In den Blättern am Standort V liegt dagegen die max. Rutinmenge weit (z.T. über 50 %) unter denen aller übrigen Blattproben. Eine Korrelation zu der ebenfalls mangelhaften Lichteinstrahlung, der geringen Humusanreicherung, der niedrigen Feldkapazität und der starken Mineralisierung des Bodens scheint gegeben zu sein. Natürlich ist diese Feststellung nicht im Sinne einer Kausalkette aufzufassen.

b) Quercetin-3-glucosid (Isoquercitrin)

Im Gegensatz zu Rutin ist Isoquercitrin in den Blüten stärker konzentriert als in den Blättern. Man beobachtet ein starkes Konzentrationsgefälle in der Reihenfolge: Blüten(Früchte) -

Blätter - Sproß im Verhältnis von 100 : 20-35 : 5-15(VI).

An keinem Standort ist aus dem Kurvenverlauf ein Transport oder eine Parallelität zwischen den einzelnen Pflanzenteilen zu erkennen.

Der Konzentrationsverlauf in den Blüten, Früchten, Blättern und soweit erkennbar auch in den Stengeln (I,V), zeigt an allen Standorten eine deutliche Abhängigkeit vom Entwicklungszustand der Pflanzen. In den Blüten findet sich eine starke Konzentrationszunahme während der Blütezeit (2a-3) und in den Blättern (grundsätzlich schwächer ausgeprägt) außerdem eine zweite Anreicherung während der Fruchtreife (IVc,V) und gelegentlich bis zum letzten Sammeltermin im Herbst (IVb,VI). Auch weist das Konzentrationsminimum zwischen den beiden Maxima, sowie der Konzentrationsabfall im Herbst auf einen Umsatz der Verbindung hin.

Neben der guten Übereinstimmung im Kurvenverlauf zu Rutin (s.S. 88) findet man diese teilweise (d.h. während der meisten Entwicklungsstadien) auch zu Nicotiflorin in den Blüten (I,IVb, IVc) und Blättern (I,IVb,V) und zu Astragalin in den Blüten (I,IVb) und Blättern (VI).

Die maximalen Konzentrationen betragen in den Blüten ca 40 %, in den Blättern bis zu 11 % und in den Sprossen bis zu 20 % der in diesen Organen gefundenen Rutinmenge.

Aus den absoluten Konzentrationen von Isoquercitrin in den einzelnen Pflanzenorganen lassen sich keine eindeutigen Korrelationen zu den ermittelten Standortsfaktoren ableiten. Allerdings finden sich bei einem Vergleich der absoluten Konzentrationen in den Blättern (I) für Isoquercitrin und generell für alle Flavonoide und die untersuchten Säuren die höchsten maximalen Konzentrationen. Wie bereits erwähnt (s. Rutin S. 88) zeigt dieser Standort von allen die bestentwickelte Humusschicht.

c) Quercetin-3-arabinosid

Im Gegensatz zu allen übrigen untersuchten Inhaltsstoffen ist das Vorkommen dieses Glykosids ausschließlich auf die Blüten und Früchte beschränkt.

Infolge der sehr geringen Konzentrationen ist ein Jahresgang nur schwach ausgeprägt. Die geringfügige Konzentrationszunahme während der Fruchtreife (I, IVb, V) weist ähnlich wie beim Rutin auf ein Herbstmaximum hin.

Parallelen im Kurvenverlauf ergeben sich, soweit erkennbar, teils zu den übrigen Quercetin- und Kämpferolglykosiden (IVb, IVc, V), teils auch zu den zweiten Maxima der Säurekonzentrationen (I, IVb, V).

Die absoluten Konzentrationen liegen an allen Standorten um mehr als 90 % unter den maximalen Rutinmengen.

Der höchste Wert für Quercetin-3-arabinosid wurde am Standort V ermittelt. Eine Korrelation zu einem der untersuchten Standortsfaktoren ergibt sich aber nicht.

d) Kämpferol-3-rhamnoglucosid (Nicotiflorin)

Wie beim Rutin findet man die höchsten Glykosidkonzentrationen in den Blättern; in den Sprossen kommt es am Standort IVc nur in Spuren und am Standort V überhaupt nicht vor.

Die maximalen Konzentrationen verteilen sich mit einer Ausnahme (IVb) im Verhältnis 100 : 20(50) : 5(35) auf die Blätter, Blüten bzw. Früchte und den Sproß.

An den Standorten IVc, VI findet man eine gewisse Übereinstimmung im Kurvenverlauf zwischen den Blüten(Früchten) und Blättern.

In den Blüten, Früchten und Blättern beobachtet man im Kurvenverlauf eine deutliche Abhängigkeit der Konzentration vom Entwicklungszustand. Besonders stark ausgeprägt ist diese in den Blättern durch die Konzentrationszunahmen z. St. der Blütenbildung und im Spätsommer während der Fruchtreife. In den Sprossen ist dieser Jahresgang nur am Standort I zu erkennen.

Gemeinsamkeiten im Kurvenverlauf mit den übrigen Flavonolglykosiden ergeben sich durchgehend (Ausnahme: Quercetin-3-arabinosid) mit Kaffeesäure-glucosid und Chlorogensäure in den Blüten, Früchten (I, IVc) und Blättern (I, VI).

Die absoluten Konzentrationen liegen in den Blüten (und Früchten) zwischen 5 % und 25 % der entsprechenden Rutinkonzentrationen.

tionen. In den Blättern zwischen 20 % und 50 % und in den Sprossen mit einer Ausnahme (IVb) bei 15 % (55 %), soweit sie überhaupt in meßbaren Konzentrationen vorkommen.

Direkte Korrelationen der gefundenen Konzentrationen in den Blüten, Früchten, Blättern und Sprossen zu den ermittelten Standortsfaktoren bestehen nicht; auch nicht an den Standorten I und VI, an denen die Konzentrationen in den Blättern um das 2- bis 4-fache höher sind, als die in den gleichen Organen an den übrigen Standorten gefundenen. Bei einem Konzentrationsvergleich fällt aber auf, daß am Standort V mit der geringsten Lichteinstrahlung und den niedrigsten Substratwerten (C-Anreicherung, pH, Feldkapazität) in den Sprossen Nicotiflorin völlig fehlt.

e) Kämpferol-3-glucosid (Astragalin)

Astragalin erscheint an allen Standorten ausschließlich in den Blüten, Früchten und Blättern. Die Verteilung zwischen Blüten (Früchten) und Blättern steht im Verhältnis 100 : 20(85, IVc) (vgl. Isoquercitrin S. 88) mit Ausnahme an den Standorten I und VI, an denen die Konzentrationen in den Blättern um 20 % und um 60 % höher sind.

Eine Parallelität im Konzentrationsverlauf zwischen Blättern und Blüten (bzw. Früchten) ist nirgends mit Sicherheit festzustellen.

In den Blüten(Früchten) und Blättern zeigt sich ein schwach ausgeprägter Jahresgang der Konzentrationen, der allerdings innerhalb der beiden Organe einen unterschiedlichen Kurvenverlauf aufweist. Offensichtlich erfolgt jedoch im Frühsommer und während der Fruchtreife in den Blüten bzw. Früchten und in den Blättern eine gewisse Konzentrationszunahme.

Die Übereinstimmung im Kurvenverlauf mit den übrigen Flavonolen wurde bereits bei diesen erwähnt (s.S. 87 ff). In den Früchten findet man außerdem eine relativ gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf zu Chlorogensäure (IVq) und zu Kaffeesäureglucosid (V).

Die maximalen Konzentrationen liegen in den Blüten bzw. Früchten zwischen 2 % und 10 % und in den Blättern bei 1 % der in

diesen Pflanzenteilen ermittelten Rutinkonzentrationen. Korrelationen zu einem der untersuchten Standortsfaktoren in Hinsicht auf die absoluten Konzentrationen ergaben sich nicht.

f) Kaffeesäure-glucosid

Kaffeesäure-glucosid wird in den unterirdischen Teilen und in den Blüten am stärksten angereichert; im Sproß liegen dagegen nur verhältnismäßig geringe Konzentrationen vor. In den Blättern findet man recht unterschiedliche Konzentrationen, sodaß eine generelle Reihung der Pflanzenorgane nach dem Gehalt an Kaffeesäure-glucosid nicht möglich ist. Überhaupt lassen sich von allen untersuchten Pflanzenstoffen in *Solidago virgaurea* die Konzentrationsverhältnisse von Kaffeesäure-glucosid am schwersten verallgemeinern.

So finden sich zwar gelegentlich parallele Konzentrationsschwankungen während eines Entwicklungszykluses in den einzelnen Pflanzenorganen (Sto. V: Blä., uT.; Sto. IVc: Blä., Blt.; Sto. I: Blt., Spr., uT.), doch zeigt schon diese Aufzählung keine deutliche Tendenz. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, das die Kaffeesäure-glucosid-Anreicherung in den einzelnen Pflanzenorganen weitgehend unabhängig erfolgt. Auch eine generelle Gegenläufigkeit der Konzentrationsverhältnisse in den einzelnen Pflanzenorganen läßt sich trotz einiger Andeutungen vorallem zu Ende der Vegetationsperiode (Anreicherung in den unterird. Teilen, Abnahme in den oberirdischen Teilen vgl. Sto. I, IVc, V, VI) nicht feststellen, so daß sich kein deutlicher Hinweis auf einen Stofftransport zwischen den einzelnen Organen ergibt.

In allen Pflanzenorganen beobachtet man jedoch eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit vom Entwicklungszustand (Ausnahme VI, Sproß). Verschiedentlich findet man 2 Konzentrationsmaxima, eines während der Blütenbildung und ein zweites während der Fruchtreife (Sto. I: Blt., Blä., Spr.; Sto. IVb: Blt., Blä.; Sto. IVc: Blt., Blä.; Sto. VI: Blt.). Der Zeitpunkt der minimalen Konzentrationen liegt recht unterschiedlich und erlaubt keine Verallgemeinerung. Die Konzentrationsschwankungen sind meist nicht so drastisch ausgeprägt wie bei der Chlorgensäure und der Isochlorogensäure.

Im Kurvenverlauf zeigen sich, wie auf Grund der nahen biogenetischen Beziehungen auch zu erwarten ist, Gemeinsamkeiten mit denen von Chlorogensäure (Sto.IVc: Blä.; Sto.VI: Blt., Blä.). Isochlorogensäure (Sto.V: uT.), oder beiden Säuren (Sto.I: Blä., Spr.; Sto.IVb: Blt., Blä., uT.; Sto.IVc: Spr.; Sto.V: Blä.; Sto.VI: uT.); allerdings findet sich auch Gegenläufigkeit (Sto.I: uT.; Sto.IVc: uT.).

Die Schwankungsbreiten betragen zwischen 75 % (vorallem am Sto.V) und 100 %. Direkte Korrelationen zu diesem Befund und einem der gemessenen Standortsfaktoren zeigen sich nicht. Immerhin ist auffällig, daß, wiederum am Standort V mit der schwächsten Lichteinstrahlung, in den meisten Organen-wie auch bei der Isochlorogensäure-die niedrigste Schwankungsbreite ermittelt wurde.

Die maximalen Konzentrationen in den Blüten betragen ca 45 - 140 %, in den Blättern ca 10 - 30 % (85%,V) und in den Stengeln 50 - 100 % (15%,VI) der absoluten Rutinkonzentrationen. Durchwegs feststellbare Korrelationen zu den Standortsfaktoren sind nicht zu erkennen. Vielleicht besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen den verhältnismäßig hohen Konzentrationen am Standort I in den Blüten, Blättern und Stengeln und den günstigen Bodenwerten (Humusqualität, Feldkapazität) an diesem Standort.

g) Chlorogensäure

Die Chlorogensäure und die Isochlorogensäure werden wohl generell in allen Pflanzenteilen stärker angereichert als Rutin. Ausnahmen sind nur die maximalen Konzentrationen von Isochlorogensäure in den Blättern am Standort IVc und VI.

Im Sproß und in den Blättern sind die absoluten Chlorogensäurekonzentrationen höher als die der Isochlorogensäure; in den Blüten und unterirdischen Teilen (Ausnahme IVb) liegen sie dagegen unter denen der isomeren Säure.

In der Reihenfolge der abnehmenden Konzentrationen ist die Chlorogensäure auf Blätter, Blüten, Sproß und die unterirdischen Teile im Verhältnis 100 : 40(75,IVc) : 30(45,VI) : 10 (40,IVc) verteilt. Als Ausnahme findet man am Standort IVb rd. 110 in den Blüten und 80 in den unterirdischen Teilen.

Eine Parallelität im Kurvenverlauf der Konzentrationen während eines längeren Zeitraumes findet man an fast allen Standorten zwischen Blüten, Blättern (Ausnahme: Sto. V,VI), Sproßen (Ausnahme: Sto. I) und den unterirdischen Teilen (Ausnahme: Sto. I,IVb).

In einigen Fällen, mitunter auch nach vorübergehender Parallelität, zeigt sich eine Gegenläufigkeit des Kurvenverlaufs zu dem der unterirdischen Teile in den Blüten/Früchten (I,IVb, V) und in den Blättern (I,IVb). Da ein Rücktransport aus den Blüten in die unterirdischen Teile aus physiologischen und morphologischen Gründen unwahrscheinlich ist, wird dieser Befund nur unter der Annahme eines organgebundenen Chlorogensäureumsatzes verständlich.

Der Kurvenverlauf zeigt an allen Standorten in den einzelnen Pflanzenteilen eine deutliche Abhängigkeit der Konzentrationen vom Entwicklungszustand. In den oberirdischen Organen findet man in der Regel 2 Konzentrationsmaxima. In den Blüten und Stengeln ein stärker ausgeprägtes im Frühsommer z. Zt. der Blütenbildung und ein weniger ausgeprägtes im Herbst während der Fruchtreife. In den Blättern bildet sich dagegen ein kräftiges Herbstmaximum aus (Ausnahme: Sto.I).

In den unterirdischen Teilen beobachtet man dagegen in der Regel nur 1 Maximum während der Blütenreife (IVb,V,VI), oder z. Zt. des Ausstreuens der Früchte (I,IVc,VI).

Auffällig sind in allen Pflanzenteilen die starken Konzentrationssprünge innerhalb sehr kurzer Zeitabstände. Da es sich jedoch bei der Chlorogensäure - und auch bei der Isochlorogensäure - um Speichersubstanzen mit Zwischenstoffcharakter handelt (s. Vaccin.myrt. S. 59), sind rasche und starke Konzentrationsänderungen verständlich.

Gemeinsamkeiten im Kurvenverlauf der Konzentrationen mit den Flavonoiden wurden bereits dort (s. S. 87 ff) beschrieben. Mit Ausnahme von Standort IVc (Blüten und Blätter) findet man an allen Standorten in allen Pflanzenorganen eine weitgehende Übereinstimmung im Kurvenverlauf zu Isochlorogensäure; an den Standorten IVb (Blüten, unterirdische Teile), IVc (Sproß), V (Blätter, unterirdische Teile) und VI (Blüten, Blätter, unterirdische Teile) auch zu Kaffeesäure-glucosid.

Die relativen Schwankungsbreiten der Konzentrationen erreichen in allen Organen meistens bis zu 100 %. Ausnahmen findet man an den Standorten I (Blätter, Sproß), V (Sproß) und VI (unterirdische Teile) mit Schwankungsbreiten bis zu 75 %. Direkte Korrelationen der gemessenen Schwankungsbreiten zu einem der gemessenen Standortsfaktoren ergeben sich aber nicht.

Die maximalen Konzentrationen (in Gewichtseinheiten) betragen in den Blüten bis zu 350 %, in den Blättern 130 % (450 %, V) und im Sproß zwischen 160 % und 450 % der Rutinkonzentrationen. Eine Ausnahme machen auch die Blätter am Standort IVc, da der Gehalt 10 % unter dem der Bezugssubstanz liegt.

Es fällt auf, daß an den klimatisch bevorzugten, tiefliegenden Standorten I und V in den Blättern die höchsten Chlorogensäurekonzentrationen ermittelt wurden, und diese mit zunehmender Höhenlage des Standortes auf fast die Hälfte der bei I und V gefundenen Konzentrationen zurückgehen. Auffällig sind weiterhin die starken Konzentrationssprünge in den unterirdischen Teilen an den Standorten IVb und IVc, die im Gegensatz zum klimatisch vergleichbaren Standort VI für Solidago ungünstigere Bodenverhältnisse aufweisen.

h) Isochlorogensäure

Die Isochlorogensäure zeigt von allen untersuchten Verbindungen in Solidago virgaurea die höchsten absoluten Konzentrationen. Sie ist in den blütenbildenden und in den unterirdischen Pflanzenorganen (Ausnahme: IVb) die mengenmäßig dominierende der 3 Pflanzensäuren.

Die höchsten Konzentrationen findet man in den Blüten; auf die einzelnen Pflanzenorgane ist die Isochlorogensäure ihren maximalen Konzentrationen entsprechend in der Reihenfolge Blüten : Blätter : Sproß : unterirdische Teile im Verhältnis 100 : 20-80 : 10-20 : 10-70 verteilt.

Einen parallelen Verlauf der Konzentrationskurven in Blüten und Blättern erkennt man an zwei Standorten (IVb, IVc), in den Blättern und im Sproß außerdem am Standort I.

An allen Standorten zeigt sich dagegen eine signifikante Gegensätzlichkeit im Kurvenverlauf zwischen den Blüten (z.T. auch

zwischen den Blättern: I,VI) und den unterirdischen Teilen. Ein Isochlorogensäuretransport zwischen diesen Organen erscheint aus morphologischen und physiologischen Gründen jedoch nicht sehr wahrscheinlich.

Auch bei der Isochlorogensäure findet man im Kurvenverlauf einen deutlichen Jahresgang der Konzentrationen, der während der Blütenbildung und im Spätsommer z. Zt. der Fruchtreife einen Konzentrationsgipfel aufweist. Allerdings unterscheiden sich die Maxima in ihrer Lage im Entwicklungsdiagramm an den verschiedenen Standorten gelegentlich geringfügig. Wie bereits bei der Chlorogensäure fallen auch bei der Isochlorogensäure die starken Konzentrationssprünge innerhalb sehr kurzer Zeiträume auf; sie weisen wie dort auf die Reservestofffunktion hin.

In fast allen Pflanzenteilen findet man sehr gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf zu dem von Chlorogensäure (vgl. S. 94 f) und-an den Standorten I (Blä.), IVb (Blt., Blä., uT.) und VI (Blt., uT.)-auch zu dem von Kaffeesäure-glucosid. Über die Ähnlichkeit im Kurvenverlauf zu den Flavonoiden vgl. S. 87 ff.

Die relativen Schwankungsbreiten liegen in der Regel in allen Organen bis zu 100 % (Ausnahmen bilden nur die Blüten am Sto.V, die Sprosse am Sto.VI und die unterirdischen Teile am Sto.IVb mit 75 %).

Die maximalen Konzentrationen (in Gewichtseinheiten) liegen in den Blüten/Früchten um das 2- bis 10-fache und in den Sprossen 120-200 % (Ausnahme: IVb,20%) über den entsprechenden Rutinkonzentrationen. In den Blättern dagegen sind die absoluten Rutinkonzentrationen bis zu 50 % höher (Ausnahme: V, nur 1/3 der Isochlorogensäurekonzentration). In den absoluten Konzentrationen in den Blüten und Früchten zeigt sich eine deutliche Korrelation in der Humusqualität an den einzelnen Standorten und zwar dergestalt, daß mit den steigenden C/N-Werten abnehmende Konzentrationen gefunden wurden.

i) Cyanidin-glucosid

In der Regel kommen Anthocyane nur in den oberirdischen Pflan-

zenteilen vor. Sie treten vorallem in den Blütenblättern, Pollen, Früchten, Samenschalen (hier häufig zusammen mit Leucoanthocyanen), in den Blättern und Sprossen auf (HARBORNE u. SIMONDS (24a), HARBORNE (26)). Die Rotfärbung von Wurzeln beruht in erster Linie auf der Bildung von Anthrachinonen (LEISTNER(40)).

Bei den vorliegenden Untersuchungen von *Solidago virgaurea* wurde nun außer in der Sproßepidermis auch in der Wurzelrinde, gelegentlich auch in der Rhizodermis von Haupt- und Seitenwurzeln eine Rotviolettffärbung beobachtet. Der Farbstoff konnte als Cyanidin-glucosid (evtl. Cyanidin-3-glucosylglucosid, vgl. S. 72) identifiziert werden. Dieser Befund erscheint deshalb von Bedeutung, weil nach der Lehrmeinung zur Bildung von Anthocyanen Belichtung notwendig ist (MOHR (43)). Ein Pigmenttransport vom belichteten Sproß (die Blätter bilden kein Anthocyan) in die nicht belichteten Wurzeln kommt als Erklärung nicht in Frage, da die Rotfärbung der Wurzeln bereits vor dem Austreiben der Sprosse zu beobachten ist.

Cyanidin-glucosid kommt an allen Standorten im Sproß und in den unterirdischen Teilen von *Solidago virgaurea* vor. Ein signifikanter Gehaltsunterschied zwischen der beiden Organen wurde in der Regel nicht beobachtet. Nur am Standort IVb findet man in den Sprossen eine wesentlich geringere Konzentration (ca 1/3) als in den unterirdischen Teilen.

Eine deutliche Parallelität im Karvenverlauf der Konzentrationen in Sproß und Wurzeln ist nur am Standort VI und an den Standorten I, IVc, V während einiger Entwicklungsphasen zu erkennen.

In beiden Pflanzenteilen zeigt sich im Konzentrationsdiagramm ein deutlicher Jahresgang. An den Standorten IVb, IVc, V, wurden bereits zum ersten Sammeltermin die höchsten Anthocyankonzentrationen der unterirdischen Teile ermittelt, an den Standorten I, VI und in allen Sproßsproben erst im Knospenstadium. In der Regel sinkt der Gehalt in beiden Pflanzenteilen rapide mit fortschreitender Blütenentwicklung und erreicht mit wenigen Ausnahmen (I, uT; IVc, Spr.) während der Anthese, oder zu Beginn der Fruchtbildung ein Minimum. Eine erneute Konzen-

trationszunahme und ein z.T. stark ausgeprägtes (uT: IVb, IVc, VI) Herbstmaximum während der Fruchtreife findet man in allen unterirdischen Teilen und gelegentlich in den Sprossen (I,VI). Da der Sproß im Herbst im Vergleich zu der Blütezeit eine wesentlich intensivere Rotfärbung zeigt, sollte in den Konzentrationsdiagrammen im Herbst auch ein deutliches Anthocyanmaximum zu sehen sein. Dies ist jedoch in der Regel nicht der Fall. Vermutlich liegt die Ursache hierfür in einer verhältnismäßig hohen Trockengewichtszunahme des Sprosses im Herbst, da in dieser Entwicklungsphase eine starke Verholzung des Gewebes stattfindet. Somit maskiert hier die Bezugsbasis, das Trockengewicht, die Konzentrationszunahme des Anthocyans. In der Wurzel findet dagegen eine Gewichtszunahme durch Lignineinlagerung nur in geringerem Umfange statt, sodaß Konzentrationsschwankungen des Anthocyans noch wahrgenommen werden können.

Die relative Schwankungsbreite beträgt in den beiden Organen (Ausnahme: uT., IVc: 75%) bis zu 100 %.

Die absoluten Konzentrationen in den Sprossen und in den unterirdischen Teilen entsprechen größenordnungsmäßig den z.B. in den Blättern von *Vaccinium myrtillus* gefundenen Cyanidin-3-glucosidkonzentrationen. Den höchsten absoluten Gehalt findet man an den Standorten IVb und IVc in beiden Organen (Ausnahme: IVb, Spr.). Mit abnehmender Höhenlage sinkt auch der Gehalt in den Sprossen (Ausnahme: IVb) und unterirdischen Teilen. Die niedrigsten Konzentrationen findet man am Standort V. Es fällt außerdem auf, daß in den Pflanzen auf basenarmen Wiesen- und Waldböden (I,VI,V) wesentlich weniger Anthocyan angereichert wird, als in den Sprossen und unterirdischen Teilen auf den kalkhaltigen Standorten IVb und IVc. Dieser Befund steht allerdings im Widerspruch zu den Ergebnissen bei den Blütenanthocyanen von *Vaccinium myrtillus*. Diese zeigten bekanntlich mit zunehmender Säuerung des Bodens eine Anthocyananreicherung.

3.3. Sorbus aucuparia

3.3.1. Beschreibung der Standorte

VII. Bergmatte der Kalkalpen (Brecherspitze, Schlierseer Berge)

Lage: Meßtischblatt 8337 - Josefthal: 44 89800 Rechts

52 81780 Höhe

Höhe: 1560 m;

Neigung: 20° West-Süd-West

Tab.36: Charakterisierung des Bodens

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
5 cm					Streuauflage aus Grasresten und Rhizomen
5-15 cm	5,8	28,3	1,93	14,7	Rendzinahumus, feinkrümelig, dunkelbraun
15-					Kalkfels

Tab.37: Jahresgänge

		7.6. 1970	27.6. 1970	7.7. 1970	9.9. 1970	7.10. 1970	30.10. 1970
A) <u>Bodentemp.(°C)</u>							
Meßtiefe:	5 cm	10,1	9,2	20,5	19,0	14,5	10,2
	10 cm	9,9	9,2	17,0	14,1	13,2	9,8
	15 cm	9,2	8,8	13,0	10,5	12,0	8,9
B) <u>Wassergeh.(%)</u>							
	5-15 cm	57,2	66,1	58,3	45,5	41,2	Schnee
C) <u>Lichtmessung</u>							
	Lux x 10 ³	40	*) 15	40-60	70-90	50-60	50-60

*) bewölkt;

Pflanzendecke:

Acer pseudo-platanus L.; Myosotis alpestris Schmidt; Pulmonaria mollis Wolff; Aposeris foetida (L.) Less.; Aster bellidiastrum (L.) Scop.; Carduus defloratus L.; Kerneria saxatilis (L.) Rchb.; Geranium silvaticum L.; Anthoxanthum odoratum L.; Poa alpina L.; Poa nemoralis L.; Pinus mugo Turra; Rosa pendulina L.; Rubus saxatilis L.; Sorbus aucuparia L.; Sorbus chamaemespilus (L.) Cr.; Saxifraga rotundifolia L.; Daphne mezereum L.; Viola tricolor L.

Gesellschaft:

Sorbo - Aceretum Moor 52 mit Pinus mugo Einstreuung.

VIII. Wiese der voralpinen Moränenlandschaft (Osterseen-Gebiet)

Lage: Meßtischblatt 8234 - Penzberg: 44 52100 Rechts

52 93840 Hoch

Höhe: 610m; Neigung: 2° NW

Tab. 38: Charakterisierung des Bodens

Tiefe	pH	%C	%N	C/N	Beschreibung
0- 6 cm	6,17	33,7	2,4	14,05	stark durchwurzelter Humus, dunkelbraun;
6-20 cm	6,55	31,4	1,7	18,5	braun-schwarzer am Moor gelegener humoser Lehm;
20 -	6,7	32,3	2,4	13,4	brauner, humoser Lehm

Tab.39: Jahresgänge

	12.4. 1970	19.5. 1970	7.6. 1970	19.7. 1970	18.8. 1970	7.9. 1970	30.9. 1970	18.11. 1970	22.3. 1971
A) Bodentemp.(°C)									
Tiefe:									
5 cm	6,5	9,8	15,5	17,0	13,5	16,0	9,0	5,0	4,3
15 cm	5,9	9,5	13,5	14,0	12,0	14,2	8,5	4,5	3,7
25 cm	4,9	9,3	11,0	12,0	11,5	13,1	8,0	3,7	3,0
B) Wassergeh.(%)									
Meßbereich:									
-10 cm	73,5	69,3	74,6	65,2	74,4	60,0	61,3	63,7	80,3
10-20 cm	73,9	70,1	75,2	60,4	74,4	61,2	65,2	65,8	82,4
20-	69,8	65,2	70,3	53,2	69,8	55,1	57,1	60,3	76,1
C) Lichtmessung									
Lux x 10 ³	30	*) 8-10	40	40-50	*) 30	30 60	**) 7-10	**) 8-10	30-40

*) bewölkt; **) stark bewölkt;

Pflanzendecke:

Asarum europaeum L.; Berberis vulgaris L.; Sambucus nigra L.;
 Viburnum opulus L.; Evonymus europaeus L.; Eupatorium cannabinum L.;
 Prenanthes purpurea L.; Solidago virgaurea L. Alnus incana (L.)
 Moench; Betula pubescens Ehrh.; Corylus avellana L.; Quercus
 robur L.; Brachypodium pinnatum (L.) P.B.; Picea abies (L.) Karst.;
 Oxalis acetosella L.; Rhamnus cathartica L.; Crataegus monogyna
 Jacq.; Prunus padus L.; Sorbus aucuparia L.; Sorbus aria (L.) Cr.

Gesellschaft:

Dem Evonymo sambucetum nigrae Moor 61 nahestehend.

3.3.2. Beschreibung der Entwicklungsstadien

Die Proben wurden während der im folgenden aufgeführten Entwicklungsstadien gesammelt:

- 1a. Beginnende Blattentwicklung; Frühjahr 1970.
- 1b. Blattentwicklung abgeschlossen; Frühjahr 1970.
- 2a. Blüten im Knospenstadium; Frühsommer 1970.
- 2b. Volle Anthese; Sommer 1970.
- 3a. Beginnende Fruchtentwicklung; Sommer 1970.
- 3b. Fortgeschrittene Fruchtreife, Anthocyanbildung; Spätsommer 1970.
- 3c. Ende der Fruchtreife, reife rote Beeren; Herbst 1970.
4. Nach dem Abwerfen der Früchte; Herbst 1970.
5. Nach dem Laubabwurf; Spätherbst 1970.
- 1a(71). Vor dem Blattaustrieb; Frühjahr 1971.

Die genauen Entnahmetermine sind in den Tabellen 55 und 56 enthalten. Nach Möglichkeit wurden an jedem der Standorte Proben aller oben angeführten Entwicklungsstadien genommen, jedoch war in einigen Fällen kein Material des einen oder anderen Stadiums zu erhalten.

Die oberirdischen Organe von *Sorbus aucuparia* (Blüten, Früchte, Blüten- bzw. Fruchtsiele, Blätter, Blattspindeln, verholzte Astteile) wurden immer von den gleichen Pflanzen entnommen, nach den oben beschriebenen Methoden getrennt aufgearbeitet und untersucht.

3.3.3. Identifizierung der Flavonoide und Säuren

3.3.3.1. Bisherige Kenntnis der Inhaltsstoffe

NÜRNBERGER (45) fand bei seinen Untersuchungen an 26 verschiedenen Sorbusarten, daß in der Regel 5 Flavonolglykoside in den Blättern aller untersuchten Arten und Unterarten dominieren. Er (46) identifizierte sie als Quercetin-3-sophorosid, Quercetin-3-glucosid (Isoquercitrin), Quercetin-3-galactosid (Hyperosid), Kämpferol-3-sophorosid und Kämpferol-3-glucosid (Astragalin). Der selbe Autor berichtet ferner, daß vereinzelt weitere Flavonol-

glykoside (bis zu 3) in geringen Konzentrationen vorkommen; er hat diese allerdings nicht näher identifiziert.

In den Früchten fand NÜRNBERGER (45) in der Regel Quercetin, Quercetin-3-glucosid, Quercetin-3-galactosid und Quercetin-3-rutinosid. LETZIG u. NÜRNBERGER (41) konnten außerdem in den Früchten von *Sorbus aucuparia* und *Sorbus aucuparia edulis* (Edel-ebereesche) Chlorogensäure, Isochlorogensäure, Neochlorogensäure und Kaffeesäure eindeutig identifizieren.

Nach übereinstimmenden Berichten (FOUASSIN (20), SUOMALAINEN u. ERIKSSON (70)) kommt in den Früchten von *Sorbus aucuparia* nur ein Anthocyanglykosid vor, das als Cyanidin-3-galactosid identifiziert worden ist.

3.3.3.2. Identifizierung der bekannten Inhaltsstoffe

In den vorliegenden Untersuchungen über *Sorbus aucuparia* L. konnten durch Cochromatographie mit Testsubstanzen in verschiedenen Fließmittelgemischen (s. 2.2.), durch enzymatische Zuckerbestimmung (s. 2.3.4.) und durch Messung der Absorptionsmaxima im langwelligen UV-Bereich (320 - 370 nm) (42, 26, 45, 46) die von NÜRNBERGER (45) bereits identifizierten Flavonoide und Säuren bestätigt werden.

Cyanidin-3-galactosid wurde durch Bestimmung des R_f-Wertes in verschiedenen Fließmittelgemischen (s. 2.2.2.) sowie durch Hydrolyse (24) und anschließende chromatographische Bestimmung von Aglykon und Zuckerkomponente eindeutig identifiziert.

Es wurden sämtliche beschriebenen flavonoiden Inhaltsstoffe und Säuren in *Sorbus aucuparia* L. gefunden; dies sind:

Quercetin-3-glucosid	(Isoquercitrin)
Quercetin-3-galactosid	(Hyperosid)
Quercetin-3-sophorosid	
Kämpferol-3-glucosid	(Astragalinal)
Kämpferol-3-sophorosid	
Cyanidin-3-galactosid	
Chlorogensäure	
Isochlorogensäure	
Neochlorogensäure	
Kaffeesäure	(in Spuren)

2.2.3.3. Identifizierung unbekannter Inhaltsstoffe

Neben den bereits aufgeführten Flavonolglykosiden erschienen auf den 2-dimensional entwickelten Chromatogrammen einzelner Pflanzenorganextrakte noch je ein weiterer Substanzfleck, der durch Anfärben mit flavonolspezifischen Reagenzien (s. 2.2.4.1.) eine positive Flavonolreaktion ergab. Es zeigte sich allerdings durch die unterschiedlichen R_f -Werte, daß es sich dabei an beiden Standorten nicht um die gleiche Verbindung handeln konnte. Die weitere Identifizierung erfolgte mit chromatographischen Methoden:

Tab. 40: Identifizierung von Aglykon und Zuckerkomponente der Glykoside A und B von *Sorbus aucuparia* L.

Verbindung	Rf-Werte des Aglykons ($R_f \times 100$)		Sprühreagenz.	Hydrolysenprodukte	
	B E W	2 %-EB.		Aglykon	Zuckerkomp. Papierchrom. +Radioautogr.
Glykosid A	60	02	orange	Quercetin	Rhamnose + Glucose
Glykosid B	60	02	orange	Quercetin	Glucose
Quercetin	60	02	orange		
Kämpferol	80	04	gelb		

Tab. 41: Identifizierung der Flavonolglykoside A und B von *Sorbus aucuparia* L.

Verbindung	Rf-Werte der Glykoside ($R_f \times 100$)			Sprühreagenzien UV-Licht 350 nm			Spektralphotomet. Bestimmung max, MeOH
	Bu-Prop	Ä A W	2%-EB	AlCl ₃	Bac.	NH ₃	
Glykosid A	40	42	*)100	gelb	orange	gelb	359
Glykosid B	49	57	77	gelb	orange	gelb	360
Rutin	40	42	100	gelb	orange	gelb	359
Q-3-gluc.	47	55	47	gelb	orange	gelb	359
K-3-gluc.	58	66	67	grüglb	gelb	duglb	345

*) Da die Chromatogramme absteigend, im Durchlauf entwickelt wurden, sind nicht die R_f -Werte, sondern die R_{Rutin} -Werte $\times 100$ angegeben.

3.3.3.3.1. Quercetin-3-rhamnoglucosid (Rutin), Glykosid A

Das Glykosid A konnte eindeutig durch Cochromatographie mit authentischem Rutin in verschiedenen Fließmittelgemischen (s. 2.2.1.), durch Bestimmung der Hydrolyseprodukte, sowie durch Messung des Absorptionsmaximums als Rutin identifiziert werden.

Da NÜRNBERGER (45) bereits über das Vorkommen von Rutin in den Früchten verschiedener Sorbusarten und -unterarten berichtet hat, ist eine Rutinverteilung auch über mehrere Pflanzenorgane bei *Sorbus aucuparia* nicht verwunderlich.

3.3.3.3.2. Quercetin-glucosid, Glykosid B

Nach der Säurehydrolyse (25) von Glykosid B wurden Quercetin und Glucose gefunden, sodaß es sich wahrscheinlich um ein Quercetin-glucosid handelt. Da dieses Glykosid wie alle Flavonol-3-glykoside UV-Licht absorbiert, ist anzunehmen, daß das Quercetin zumindest in 3-Stellung verglykosidiert ist. Über die Anzahl der Glucosereste (Mono-, Di-, Triglykosid) konnte anhand der ausschließlich chromatographischen Untersuchungen noch keine eindeutige Aussage getroffen werden. Nach den R_f -Werten (bzw. R_{Rutin} -Werte) in den verschiedenen Fließmittelgemischen (s. 2.2.1. u. Tab. 41) erscheint aber eine Identität mit Quercetin-3-glucosid jedenfalls ausgeschlossen.

3.3.4. Verteilung der gefundenen Flavonoide und Säuren auf die einzelnen Pflanzenteile

Blüten	Früchte	Blüten/Frucht- stiele	Blätter	Blattspindel	verholzte Teile
Q-3-glucosid	Q-3-glucosid	Q-3-glucosid	Q-3-glucosid	Q-3-glucosid	Q-3-glucosid
Q-3-galactosid	Q-3-galactosid	Q-3-galactosid	Q-3-galactosid	Q-3-galactosid	Q-3-galactosid
Q-3-sophorosid	Q-3-sophorosid	Q-3-sophorosid	Q-3-sophorosid	Q-3-sophorosid	Q-3-sophorosid
Q-3-rutinosid	Q-3-rutinosid	Q-3-rutinosid	Q-3-rutinosid	Q-3-rutinosid	-
Q-glucosid	-	Q-glucosid	Q-glucosid	Q-glucosid	-
K-3-glucosid	-	K-3-glucosid	K-3-glucosid	K-3-glucosid	-
K-3-sophorosid	K-3-sophorosid	K-3-sophorosid	K-3-sophorosid	K-3-sophorosid	-
Isochlorogenar.	Isochlorogenar.	Isochlorogenar.	Isochlorogenar.	Isochlorogenar.	Isochlorogenar.
Neochlorogenar.	Neochlorogenar.	Neochlorogenar.	Neochlorogenar.	Neochlorogenar.	Neochlorogenar.
Chlorogensäure	Chlorogensäure	Chlorogensäure	Chlorogensäure	Chlorogensäure	Chlorogensäure
-	Cy-3-galactosid	-	-	-	-

3.3.5. Konzentrationsabhängigkeit der Verbindungen von Entwicklungszustand und Standort

3.3.5.1. Quantitative Bestimmung der Inhaltsstoffe

Die Konzentration der chromatographisch isolierten Verbindungen wurde spektrophotometrisch bestimmt. Soweit Testsubstanzen zur Verfügung standen, konnte ihr Gewicht in mg pro g Trockengewicht (mg/gTg) festgestellt werden, in allen anderen Fällen wurden Extinktionseinheiten pro g Trockengewicht (E/gTg) angegeben.

3.3.5.2. Standortvergleich

Ermittelt wurden wieder die Schwankungsbreite der Konzentrationen und die maximalen Konzentrationen der Verbindungen. Da die Berechnung eines Mittelwertes bei den Proben von *Sorbus aucuparia* infolge zu großer Konzentrationsunterschiede (über 50 %) nicht sinnvoll erschien, wurden nur die maximalen Konzentrationen in Extinktionseinheiten pro g Trockengewicht (E/gTg) angegeben.

Die in den folgenden Tabellen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

- Blü/F = Blüten/Früchte
- BFst. = Blüten- bzw. Fruchtstiele
- Blä. = Fiederblätter
- Bsp. = Blattspindel
- Ast = verholzter Astteil

Tab. 42

Standort VII (vgl. S. 36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozent.Schwankungsbreite					Stoffmenge mKZ				
	Blü/F	BFst	Blä	Bsp	Ast	Blü/F	BFst	Blä	Bsp	Ast
Q-3-glucosid	3	3	3	2	3	119,6	154,6	127,2	29,7	13,8
Q-3-galactosid	2	2	3	3	3	7,9	3,2	15,1	6,3	0,6
Q-3-sophorosid	2	2	3	2	3	31,0	69,2	111,3	44,7	11,9
Q-3-rutinosid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Q - glucosid	3	3	3	3	-	Spur	5,7	18,4	Spur	-
K-3-glucosid	3	3	3	3	-	2,1	Spur	13,8	2,0	-
K 3-sophorosid	3	3	3	3	-	7,6	Spur	9,4	1,6	-
Isochlorogensäure	3	2	3	3	3	13,5	14,7	77,4	43,3	13,7
Neochlorogensäure	3	3	3	3	3	104,2	51,0	62,8	131,1	51,4
Chlorogensäure	3	3	3	3	3	150,4	58,4	389,4	158,9	23,9

Tab. 43

Standort VII (vgl. S.36, 3.1.5.2.)

Verbindung	prozent.Schwankungsbreite					Stoffmenge mKZ				
	Blü/F	BFst	Blä	Bsp	Ast	Blü/F	BFst	Blä	Bsp	Ast
Q-3-glucosid	3	2	3	3	3	56,3	5,0	27,8	2,2	0,9
Q-3-galactosid	3	3	3	3	3	7,7	2,4	6,3	4,7	Spur
Q-3-sophorosid	3	3	3	3	3	72,9	31,5	125,5	45,3	5,2
Q-3-rutinosid	3	3	3	3	-	45,4	3,1	46,1	5,1	-
Q-glucosid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K3-glucosid	3	3	3	3	-	8,8	Spur	6,4	3,7	-
K-3-sophorosid	3	3	3	3	-	5,0	Spur	9,9	1,5	-
Isochlorogensäure	3	3	3	2	3	39,3	21,8	56,7	32,4	7,2
Necchlorogensäure	2	3	2	2	3	111,7	136,2	84,1	95,4	59,7
Chlorogensäure	2	3	3	2	3	286,5	187,1	455,1	151,6	21,0

3.3.6. Auswertung der Ergebnisse

3.3.6.1. Konzentrationsdiagramme von Sorbus aucuparia L.

a) Flavonole und Säuren (Fig. 15 und 16):

Die im folgenden dargestellten Konzentrationsdiagramme geben den Konzentrationsverlauf der einzelnen Verbindungen während einer Vegetationsperiode wieder.

Auf der Ordinate sind die Extinktionseinheiten pro g Trockengewicht (E/gTg) aufgetragen.

Auf der Abszisse sind die verschiedenen Entwicklungsstadien (1a - 5) bei der jeweiligen Probenentnahme angegeben. Die Abstände zwischen den einzelnen Entwicklungsstadien sind dabei den Zeitspannen ungefähr proportional.

Zeichenerklärung für die Diagramme

..... ▲	Quercetin-3-glucosid
..... Δ	Quercetin-3-galactosid
..... ■	Quercetin-3-sophorosid
..... ▼	Quercetin-3-rutinosid
..... ✱	Quercetin - glucosid
..... x	Kämpferol-3-glucosid
..... ●	Kämpferol-3-sophorosid
..... ▽	Isochlorogensäure
..... ○	Neochlorogensäure
..... □	Chlorogensäure

Fig. 15a
Sorb. auc., Sto. VIII

Wiese
(Osterseengebiet)
Blüten/Früchte
(E/g Tg)

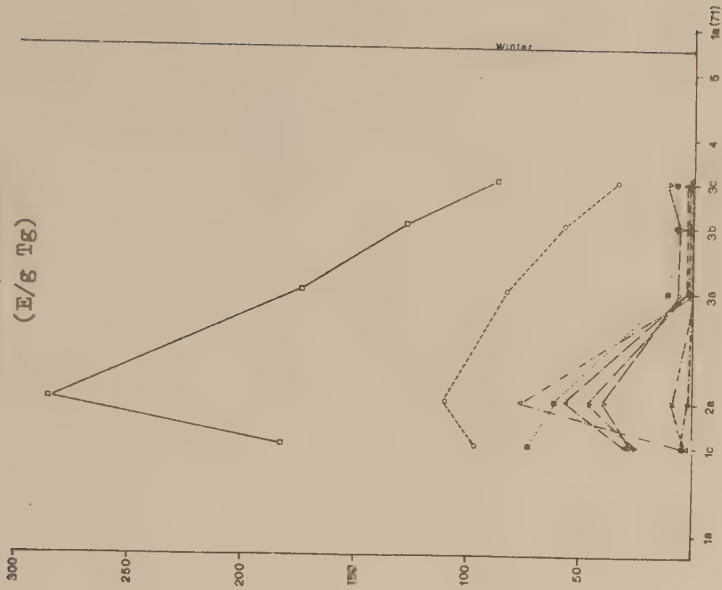


Fig. 15b

Sorb. auc., Sto. VIII

Wiese
(Osterseengebiet)
Blüten-Fruchtstiel
(E/g Tg)

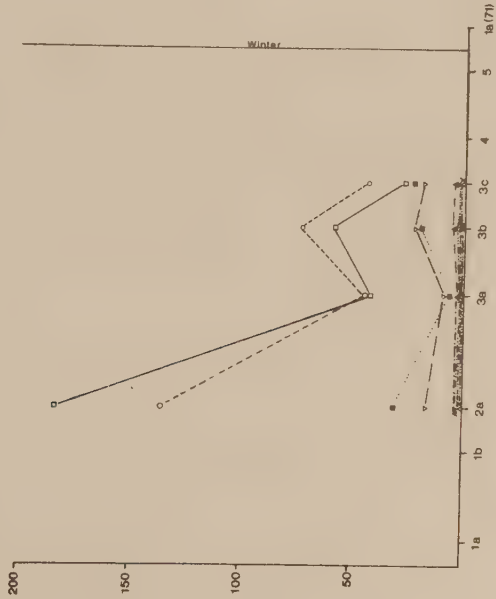


Fig. 15d
Sorb.auc., Sto.VIII
Wiese
(Osterseengebiet)
Blattspindel
(E/g Tg)

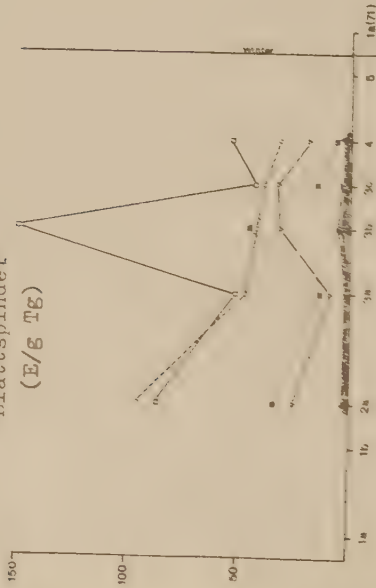


Fig. 15e
Sorb.auc., Sto.VIII
Wiese
(Osterseengebiet)
verholzte Teile
(E/g Tg)

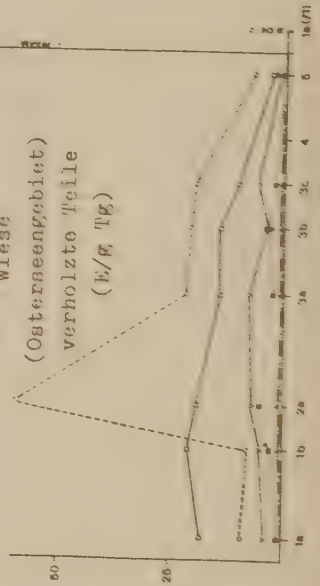


Fig. 15c
Sorb.auc., Sto.VIII
Wiese
(Osterseengebiet)
Blätter
(E/g Tg)

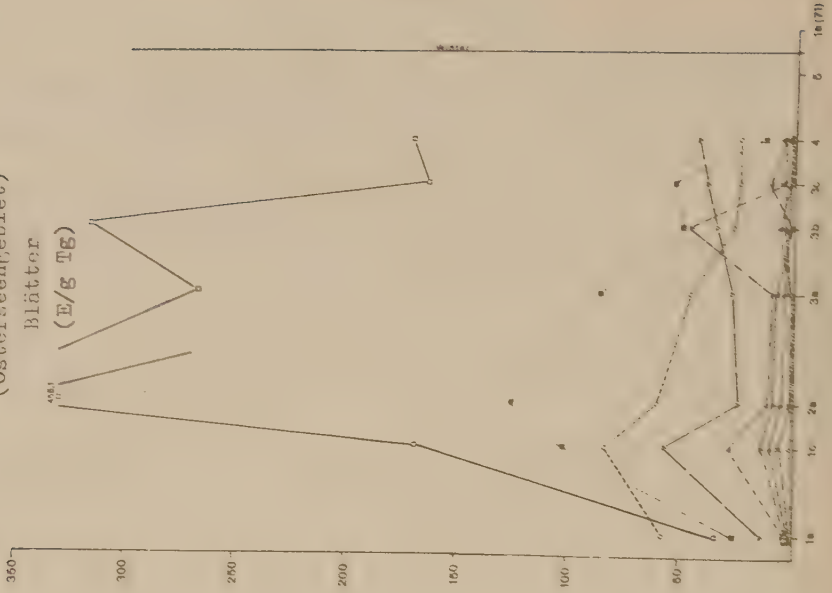


Fig. 16c
Sorb.auc., Sto.VII
Bergmatte
(Brecherspitze)
Blätter
(E/g Tg)



Fig. 16a
Sorb.auc., Sto.VII
Bergmatte
(Brecherspitze)
Blüten/Früchte
(E/g Tg)



Fig. 16b
Sorb.auc., Sto.VII
Bergmatte
(Brecherspitze)
Blüten-Fruchtstiel
(E/g Tg)

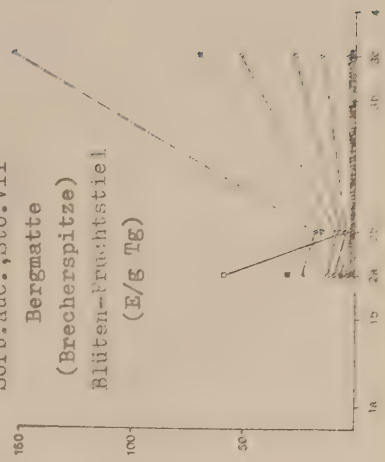
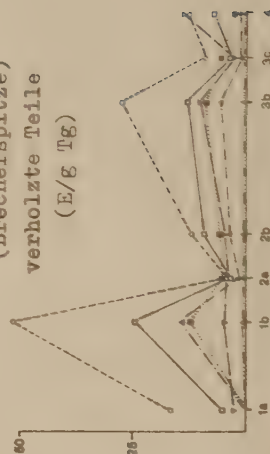


Fig. 16d
Sorb. auc., Sto. VII
Bergmatte
(Brecherspitze)
Blattspindel
(E/g Tg)



Fig. 16e
Sorb. auc., Sto. VII
Bergmatte
(Brecherspitze)
verholzte Teile
(E/g Tg)



b) Anthocyan

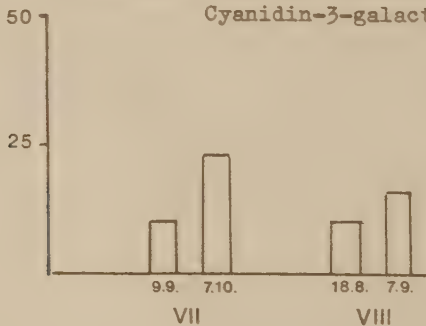
Das im folgenden dargestellte Säulendiagramm (Fig. 17) gibt die Konzentration von Cyanidin-3-galactosid in den Früchten von Sorbus während 2 verschiedener Fruchtreifestadien wieder.

Auf der Ordinate sind die Extinktionseinheiten pro g Trockengewicht (E/gTg) aufgetragen.

Auf der Abszisse sind die Standorte VII und VIII und die einzelnen Probenentnahmen an diesen Standorten aufgetragen.

Fig. 17

Fruchthanthocyan von Sorbus aucuparia L. (E/gTg)
Cyanidin-3-galactosid



5.3.6.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Viel ausgeprägter als bei *Vaccinium* und *Solidago* zeigt sich innerhalb der einzelnen Organe oder Organteile von *Sorbus* eine deutliche Parallelität im Konzentrationsverlauf der identifizierten Flavonoide und Säuren.

Diese Parallelität kann mehrere Ursachen haben:

1. Sie stellt einen Sonderfall für die Pflanzen der beiden untersuchten Standorte VII und VIII dar.
2. Während bei *Vaccinium* für jede Probenentnahme jeweils ganze Pflanzen genommen werden mußten und die gefundenen Konzentrationen deshalb immer nur Mittelwerte aus mehreren Pflanzen darstellen, erfolgte hier die Entnahme pro Standort grundsätzlich nur von ein und demselben Exemplar. Die durch Mittelbildung hervorgerufene Ungenauigkeit wird hier weitgehend vermieden.

Die 2. Ursache ist auf jeden Fall zutreffend, ob und bis zu welchem Ausmaß dagegen Punkt 1 gilt, ist noch fraglich.

Vergleicht man jedoch sowohl die Zusammensetzung, wie auch die Konzentrationsschwankungen der Inhaltsstoffe an den beiden Standorten VII und VIII, so findet man recht deutliche Unterschiede. Sie sind immerhin so erheblich, daß man an chemische Rassen von *Sorbus aucuparia* denken könnte. Obwohl sich vor allem die Blätter der Pflanze am Standort VIII durch die wesentlich dichtere Behaarung von denen in der alpinen Region wachsenden unterscheiden, findet sich aber kein Hinweis auf das Vorliegen einer anderen Unterart als *Sorbus aucuparia* ssp. *aucuparia* (DÜLL (16), HEGI (30)).

a) Quercetin-3-sophorosid

Quercetin-3-sophorosid kommt in allen Pflanzenteilen vor und weist neben Isoquercitrin von allen Flavonolglykosiden die höchsten Konzentrationen auf. Es soll deshalb für alle Flavonole und auch die Säuren von *Sorbus aucuparia* als Bezugsgröße dienen.

Die Konzentrationen in den Blättern, Blüten- und Fruchtsielen, Blüten und Früchten, Blattspindeln, verholzten Teile, stehen im Verhältnis von 100 : 60 : 60(30,VII) : 40 : 10.

Eine durchgehende Parallelität der Konzentrationsschwankungen zwischen den einzelnen Pflanzenorganen ist mit 2 Ausnahmen (Bsp. und Ast, VIII) nirgends zu erkennen. Allerdings zeigen sich die Frühjahrsmaxima der Konzentrationen (Ausnahmen: Blü., Blä., Ast, VII; Blü., VIII) und soweit vorhanden die Herbstmaxima (Ausnahmen: Fst., VII; Fst., Blä., VIII) während der gleichen Entwicklungsstadien. Eine signifikante Gegenläufigkeit der Konzentrationskurven ist nirgends zu erkennen.

Ein Jahresgang der Konzentrationen ergibt sich an den beiden Standorten in allen Pflanzenteilen. In den Blüten findet man ein Konzentrationsmaximum z. Et. der Blütenbildung (sogar 2 Maxima am Sto. VII) und abnehmende Konzentrationen in den Früchten während der Fruchtreife. In allen übrigen Pflanzenteilen beobachtet man deutliche Konzentrationsänderungen z.Zt. der Blütenentwicklung und während der Fruchtreife.

Wie bereits erwähnt (s.S.115), zeigt sich in der Regel innerhalb der einzelnen Pflanzenorgane oder Organteile deutliche Parallelität im Konzentrationsverlauf zu den übrigen Verbindungen. Ausnahmen beobachtet man nur in den Blüten und Früchten am Standort VII und in den Blättern und den verholzten Teilen der Pflanze am Standort VIII, da sich in diesen Fällen keinerlei Übereinstimmung mit anderen Verbindungen zeigt.

Die Schwankungsbreite erreicht am Standort VIII in allen Organen bis zu 100 %; am Standort VII dagegen nur in den Blättern und in den verholzten Pflanzenteilen. In den übrigen Organen liegt sie bei 75 %.

Der absolute Gehalt an Quercetin-3-sophorosid ist an beiden Standorten in den sich jeweils entsprechenden Organen gleich groß, nur in den Blüten der Pflanze des Standorts VII beträgt er etwa die Hälfte des in der Vergleichspflanze ermittelten Wertes.

b) Quercetin-3-glucosid (Isoquercitrin)

Isoquercitrin kommt in allen Pflanzenteilen vor und tritt in diesen neben Quercetin-3-sophorosid in den höchsten Konzentrationen auf.

Eine generelle Reihung der Pflanzenorgane nach den absoluten Konzentrationen von Quercetin-3-glucosid ist nicht möglich, da die Konzentrationsverteilung an beiden Standorten eine unterschiedliche Reihenfolge zeigt.

Man findet eine relativ deutliche Parallelität der Konzentrationsschwankungen nur am Standort VII und zwar zwischen den Blättern, Blattspindeln und den verholzten Teilen. In keinem Fall ergaben sich gegenläufige Konzentrationsbewegungen.

An beiden Standorten zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Konzentrationen vom Entwicklungszustand; in den Blüten mit einem ausgeprägten Frühjahrsmaximum und in den Blättern mit einem zusätzlichen Herbstmaximum. Deutliche Konzentrationsänderungen während der Blütenbildung und der Fruchtreife findet man außerdem am Standort VII in den Blüten- und Fruchtstielen (Anreicherung), in den Blattspindeln und den verholzten Teilen (Abnahme).

Nur am Standort VIII (in den Bsp. und Ästen) zeigt sich keine ausgeprägte Parallelität zu den Konzentrationsschwankungen der übrigen untersuchten Flavonolglykoside und Säuren.

Die relative Schwankungsbreite der Konzentrationen erreicht in fast allen Pflanzenteilen bis zu 100 % (Ausnahme: Sto.VII, Bsp.; Sto.VIII, BFst; 75 %). Direkte Korrelationen der Schwankungsbreiten zu einem der gemessenen Standortsfaktoren sind nicht erkennbar.

Die maximalen Konzentrationen betragen am Standort VIII in den Blüten 95 %, in den Früchten 25 %, in den Blüten- bzw. Fruchtstielen 10 %, in den Blättern 25'%, in den Blattspindeln 5 % und in den verholzten Pflanzenteilen 20 % der entsprechenden Quercetin-3-sophorosidkonzentrationen. Am Standort VII liegen die maximalen Konzentrationen in fast allen Organen (Ausnahme: Bsp.) weit über dem absoluten Gehalt von quercetin-3-sophorosid. Sie betragen in den einzelnen Organen unter Beibehaltung der oben getroffenen Reihenfolge das 5-, 3-, 1,5-, 0,8-, 1,3-fache der Bezugssubstanz.

Schreibt man diesen enormen Konzentrationsunterschied in beiden Pflanzen dem Einfluß von Standortsfaktoren zu, so sollte die starke Anreicherung von Isoquercitrin am hochgelegenen Standort vor allem auf der höheren Einstrahlung beruhen. Die günstigeren Bodenverhältnisse (Humusqualität, Feldkapazität) und klimatischen Bedingungen des Standorts VIII haben auf die Anreicherung von Isoquercitrin im Gegensatz zu der von anderen Inhaltsstoffen keinen Einfluß.

c) Quercetin-3-galactosid (Hyperosid)

Quercetin-3-galactosid findet sich in allen beschriebenen Pflanzenteilen; teilweise jedoch in recht geringen Konzentrationen. Die höchsten Konzentrationen wurden wie bei Isoquercitrin am Standort VIII in den Blüten gefunden; am Standort VII dagegen in den Blättern.

Die Konzentrationen von Hyperosid nehmen mit einer Ausnahme (Blä., Sto.VII) in der Reihenfolge Blüten/Früchte, Blätter, Blattspindeln, Blüten-/Fruchtsiele, verholzte Teile im Verhältnis von 100 : 80 : 70 : 35 : 1 ab.

Durchgehende Parallelität oder eine signifikante Gegensätzlichkeit im Kurvenverlauf der Konzentrationen in den einzelnen Organen ist an keinem Standort festzustellen.

Ein deutlicher Jahresgang der Konzentrationen ist wegen der z.T. sehr geringen Konzentrationsänderungen in den einzelnen Pflanzenorganen nicht zu erkennen. Man beobachtet allerdings entwicklungsbedingte Konzentrationsänderungen an beiden Standorten in den Blüten und am Standort VII in den Blättern und Blütenstielen während während der Blütenentwicklung. Am Standort VIII findet man mit dem ersten Erscheinen von Fruchthanthocyan (3b) ein Konzentrationsmaximum in den Blättern, Blattspindeln und Fruchtsielen; etwas später wird ein solches auch in den Blättern und Fruchtsielen am Standort VII durchlaufen.

Infolge der geringen Konzentrationsschwankungen in den meisten Organen ist keine durchgehende Übereinstimmung mit den übrigen Flavonolen und Säuren zu erkennen. Am deutlichsten zeigt sie sich noch am Standort VII in den Blüten und Früchten (Quercetin-3-sophorosid), in den Blüten- und Fruchtsielen (Quer-

cetin-3-sophorosid, Isoquercitrin, Astragalin, Iso-, Neo-, Chlorogensäure) und in Form wenigstens gemeinsamer Konzentrationsmaxima auch in den Blättern (Quercetin-3-sophorosid, Isoquercitrin, Neo-, Chlorogensäure). Am Standort VIII erkennt man nur in den Blüten eine gute Parallelität zu Quercetin-3-sophorosid, Isoquercitrin, Astragalin und den isomeren Chlorogensäuren.

Die relativen Schwankungsbreiten erreichen fast ausschließlich 100 % (Ausnahme: BFst., 75 %).

Die maximalen Konzentrationen liegen ausnahmslos unter den absoluten Werten von Quercetin-3-sophorosid. Sie betragen in den Blüten(Früchten) zwischen 15 und 30 %, in den Blüten-/Fruchtsielen 10 %, in den Blättern rd. 10 - 15 %, in den Blattspindeln 20 - 30 % und in den verholzten Teilen ca 5 % der Bezugskonzentration.

Es zeigen sich keine signifikanten Konzentrationsunterschiede (Ausnahme vielleicht die Blattkonzentrationen) zwischen beiden Standorten, die eine Standortsvarianz dieses Flavonolglykosids erkennen ließen.

d) Quercetin-3-rutinosid (Rutin)

Rutin kommt nur in *Sorbus. aucuparia* am Standort VIII vor. Man findet in den Blüten und Blättern ungefähr die gleichen absoluten Konzentrationen; in den Blüten- und Blattstielen dagegen nur den 10. Teil davon. Bei der Fruchtreifung nimmt die Konzentration weiterhin ab; in den verholzten Pflanzenteilen fehlt es sogar völlig.

Eine Übereinstimmung im Kurvenverlauf der Konzentrationen zeigt sich nur zwischen Blättern und Blattspindeln, jedoch ist diese wegen der niedrigen Konzentrationen in letzteren sehr schwach ausgeprägt. Gegensätzliche oder parallele Konzentrationsänderungen sind sonst nirgends zu erkennen, wohl auch wegen der z. T. sehr geringen Mengen in den übrigen Pflanzenorganen.

Deutliche Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit vom Entwicklungszustand findet man nur in den Blüten und Blättern.

In diesen beiden Organen tritt ein Konzentrationsmaximum während der Blütenentwicklung auf; in den Blättern und Blattstielen zusätzlich ein zweites während der Fruchtreife. Zu diesem Zeitpunkt findet man in den Früchten nur noch spurenweise Rutin.

Die relativen Schwankungsbreiten betragen in sämtlichen Pflanzenteilen bis zu 100 %.

Die maximalen Konzentrationen betragen in den Blüten 60 %, in den Früchten 20 %, in den Blättern ca. 40 % und in den Blattspindeln 10 % der entsprechenden Quercetin-3-sophorosidkonzentration.

Ob die Bildung von Rutin unter dem Einfluß von Standortsfaktoren geschieht, oder tatsächlich verschiedene chemische Rassen bei den beiden untersuchten Pflanzen vorliegen, ist schwer zu entscheiden. NÜRNBERGER (45) fand bei seinen chemischen Untersuchungen der Gattung Sorbus (3 verschiedene var. von *Sorbus aucuparia*) überall Rutin. Dies wäre ein Hinweis dafür, daß das Fehlen, bzw. die Synthese von Rutin den Standortseinflüssen zuzuschreiben ist.

e) Quercetin-glucosid

Quercetin-glucosid findet sich nur in der Pflanze des Standorts VII. Es ist in den Blättern, Blattspindeln, Blüten und Blütenstielen zu finden. In der Reihenfolge abnehmender Konzentrationen kommt es in den Blättern und in den Blüten-/Fruchtstielen im Verhältnis 100 : 30 vor; in den Blüten und Blattspindeln findet man es nur spurenweise.

Eine parallele Synthese oder ein Transport zwischen einzelnen Organen ist aus dem Kurvenverlauf der Konzentrationen nicht zu erkennen.

Ein deutlicher Jahresgang der Konzentrationen ist wegen des geringen Gehaltes aus dem Kurvenverlauf in keinem der Pflanzenteile zu beobachten. Man findet allerdings in den Blättern und Blütenstielen zu Beginn der Blütenentwicklung (1b) ein Konzentrationsmaximum; nach einem vorübergehenden Absinken des Gehaltes zeigt sich während der Fruchtreife in diesen Organen

wieder eine geringfügige Konzentrationszunahme.

In den Blättern zeigt sich im Konzentrationsdiagramm während der frühen Entwicklungsstadien (1a - 2b) eine gute Übereinstimmung mit fast allen Flavonolen (Ausnahme : Hyperosid) und den 3 isomeren Chlorogensäuren; in den Blüten-/Fruchtsstielen ist diese, soweit erkennbar, noch deutlicher ausgeprägt.

Die relative Schwankungsbreite erreicht in allen Fällen bis zu 100 %.

Die absoluten Konzentrationen betragen in den Blättern ca. 15 %, in den Blüten-/Fruchtsstielen 10 % und in den Blattspindeln 3 % des jeweiligen Gehaltes der Bezugssubstanz.

Die Beurteilung des ausschließlichen Vorkommens von Quercetinglucosid am Standort VII gilt zunächst das gleiche wie für das Rutin. Allerdings wurde dieses Glykosid in den von NÜRNBERGER (45) untersuchten Unterarten nicht beschrieben. Sollte seine Synthese standortsbedingt sein, so wäre zunächst an die wesentlich stärkere Belichtung der Pflanze zu denken.

f) Kämpferol-3-glucosid (Astragalin)

Die beiden Kämpferolglucoside (Astragalin und Kämpferol-3-sophorosid) kommen in sehr viel geringeren Konzentrationen als die Quercetinglucoside (Isoquercitrin und Quercetin-3-sophorosid) vor und fehlen z. T. völlig.

Eine generelle Reihung der Pflanzenorgane nach fallenden Astragalinkonzentrationen ist infolge des geringen Gehaltes und der unterschiedlichen Konzentrationsverteilung an den beiden Standorten nicht möglich. In den Blüten und Fruchtsstengeln erscheint es nur spurenweise, in den Früchten und den verholzten Pflanzenteilen fehlt es gänzlich.

Eine parallele Synthese von Kämpferol-3-glucosid oder gegenläufige Konzentrationsbewegung in den einzelnen Pflanzenteilen ist aus dem Kurvenverlauf nicht zu erkennen.

In einigen Organen lassen sich entwicklungsbedingte Konzentrationsänderungen feststellen. So findet man in den Blättern (VII, VIII) bereits nach vollendeter Blattentwicklung (1b)

einen Konzentrationsgipfel und einen weiteren während der Fruchtentwicklung (3b). In den Blüten (VII, VIII) und Blütenstielen (VII) wird ein Konzentrationsmaximum erst zum Zeitpunkt der fortgeschrittenen Blütenentwicklung durchlaufen.

Eine durchgehende Parallelität im Kurvenverlauf der Konzentrationen mit anderen Substanzen findet sich nirgends; allerdings zeigt der Kurvenverlauf in den Blättern (VII, VIII) während der Blütenentwicklung eine relativ gute Übereinstimmung mit dem der meisten Flavonole und Chlorogensäuren (Ausnahme: Hyperosid, VII; Quercetin-3-sophorosid, Hyperosid, Chlorogensäure, VIII).

Die relativen Schwankungsbreiten gehen an beiden Standorten bis zu 100 %.

Die absoluten Konzentrationen betragen in den Blüten ca. 10 %, in den Blättern 5 - 10 % und in den Blattspindeln 5 % der jeweiligen Quercetin-3-sophorosidkonzentration.

Konzentrationsunterschiede (0,6mg/gTg) zwischen beiden Standorten beobachtet man vor allem in den Blüten und Blättern. Es läßt sich allerdings aus diesem Befund nicht mit Sicherheit eine Standortsvarianz für Astragalin ableiten, da der Meßfehler bei diesen niedrigen Konzentrationen bereits ziemlich groß ist.

g) Kämpferol-3-sophorosid

Wie schon beim Astragalin erwähnt, kommt Kämpferol-3-sophorosid mit Ausnahme der verholzten Pflanzenteile in allen untersuchten Organen von *Sorbus aucuparia*, wenn auch in sehr geringen Konzentrationen, vor.

In der Reihenfolge der abnehmenden Konzentrationen ist Kämpferol-3-sophorosid auf Blätter, Blüten und Blattspindeln im Verhältnis von 100 : 50(80, VII) : 15 verteilt. In den Blüten-/Fruchtstielen und in den Früchten erscheint es nur spurenweise.

Infolge der geringen Konzentrationen ist an keinem der Standorte Parallelität im Kurvenverlauf, oder Gegenläufigkeit in einzelnen Pflanzenorganen zu erkennen.

Auch ein deutlicher Jahresgang der Konzentrationen ist wegen des niedrigen Gehaltes nicht zu ersehen. Immerhin findet man aber ein Frühjahrsmaximum an beiden Standorten in Blüten und Blättern nach der Blattentfaltung (1b).

Nur in den Blättern kann man eine gewisse Übereinstimmung im Kurvenverlauf der Konzentrationen zu den übrigen flavonoiden Substanzen erkennen, da Kämpferol-3-sophorosid mit diesen ein gemeinsames Konzentrationsmaximum aufweist (1b). In anderen Organen sind keine Gemeinsamkeiten im Kurvenverlauf festzustellen.

Die relativen Schwankungsbreiten erreichen in allen Organen, in denen das Sophorosid vorkommt, bis zu 100 %.

Der maximale Gehalt in den einzelnen Organen bezogen auf Quercetin-3-sophorosid beträgt in den Blüten 30 % (10%,VIII), in den Blättern 10 % und in den Blattspindeln 5 %.

Konzentrationsunterschiede zwischen beiden Standorten beobachtet man in keinem der Pflanzenteile.

h) Chlorogensäure

Die Chlorogensäure erscheint wie ihre Isomeren, die Neo- und Isochlorogensäure in allen beschriebenen Pflanzenteilen. Sie wird unter den beschriebenen Säuren in fast allen Organen (Ausnahme: Ast, Neochlorogensäure) am stärksten angereichert. Die höchsten Konzentrationen findet man jeweils in den Blättern. In der Reihenfolge abnehmender Konzentrationen ist die Chlorogensäure auf die einzelnen Pflanzenorgane: Blätter, Blüten, Früchte, Blattstiele, Blüten-/Fruchtstiele, verholzte Teile im Verhältnis von 100 : 40(60,VIII) : 40(20,VII) : 35 : 15(40,VIII) : 5 verteilt.

An beiden Standorten zeigt sich in fast allen Organen (Ausnahme: VIII, Ast) eine deutliche Parallellität im Kurvenverlauf der Konzentrationen.

Ebenso deutlich läßt sich ein Jahresgang der Konzentrationen erkennen. In den Blättern und in den verholzten Teilen am Standort VII fällt die enorme Konzentrationszunahme bis zur abgeschlossenen Blattentwicklung (1b) und in allen Organen

der drastische Konzentrationsabfall während der Blütenbildung auf.

Ähnlich hohe Konzentrationssprünge beobachtet man auch am Standort VIII; allerdings wird dort der Konzentrationsgipfel erst im Stadium 2a erreicht. Mit beginnender Fruchtreife erfolgt an beiden Standorten in fast allen Pflanzenteilen (Ausnahme: VIII, Früchte) erneut eine Konzentrationszunahme, die mit dem ersten Erscheinen des Fruchthanthocyans beendet ist. Mit abgeschlossener Fruchtreife ist auch grundsätzlich ein Konzentrationsrückgang zu verzeichnen. Nach dem Abwerfen der Früchte findet man erneut eine geringfügige Zunahme an Chlorogensäure in den Blattorganen und in den verholzten Pflanzenteilen (Ausnahme: VIII). Drastische Konzentrationsänderungen sind bei den Chlorogensäuren auf Grund ihrer Stoffwechselfunktion durchaus zu erwarten (vgl. S. 59 f).

Eine deutliche Parallelität ist im Konzentrationsverlauf mit dem der meisten Flavonole zu erkennen und wurde bereits dort beschrieben. Weiter zeigt sich jedoch eine größtenteils parallele Synthese auch zu den isomeren Chlorogensäuren in fast allen Organen (Ausnahme: VIII, Blattorgane, Ast).

Die Schwankungsbreiten am Standort VII erreichen bis zu 100 %, am Standort VIII ebenfalls, jedoch mit Ausnahme der Blüten und der Blattspindeln (75 %). Direkte Korrelationen zu den gemessenen Standortsfaktoren sind nicht zu erkennen.

Die absoluten Konzentrationen liegen in der Regel über denen von Quercetin- β -sophorosid (Ausnahme: VII, BFst.). Der Gehalt beträgt in den Blüten das 3- bis 3,5-fache, in den Früchten das 5- bis 12-fache (VIII), in den Blüten-/Fruchtstielen 65 % (VII) bis das 4-fache, in den Blattorganen das 2,5-fache und in den verholzten Teilen das 1,5- bis 3-fache der Bezugssubstanz.

Bei einem Konzentrations-vergleich fällt auf, daß in den Blüten und Blütenstielen am Standort VIII bedeutend mehr Chlorogensäure angereichert wird, als in den gleichen Organen am Standort VII. Möglicherweise zeigen sich hier Korrelationen mit den ausgeglicheneren Klimabedingungen und den günstigeren Bodenverhältnissen am Standort VIII.

i) Isochlorogensäure

Die Isochlorogensäure kommt in allen beschriebenen Pflanzenteilen in der Regel in wesentlich geringeren Konzentrationen als ihre Isomeren vor.

In der Reihenfolge der Konzentrationsverteilung verhält sich die Isochlorogensäure ähnlich wie die Chlorogensäure und ist entsprechend sinkender Maximalkonzentrationen auf Blätter, Blüten, Blattspindeln, Blüten-/Fruchtsiele, Früchte, verholzte Teile im Verhältnis von 100 : 70(20,VII) : 55 : 40(20, VII) : 20(10,VII) : 15 verteilt.

Eine deutliche Parallelität im Jahresgang der Konzentrationen zeigt sich nur am Standort VII zwischen Blüten, Früchten, Blättern und Blattspindeln (1b - 3b). Gegenläufige Konzentrationsänderungen zwischen einzelnen Organen, die auf einen Isochlorogensäuretransport deuten würden, sind im Kurvenverlauf nicht zu erkennen.

An beiden Standorten ist jedoch in fast allen Pflanzenteilen (Ausnahme: VIII, Ast) ein deutlicher Jahresgang der Konzentrationen zu beobachten. Man findet in allen Pflanzenteilen z. T. schnelle Konzentrationsänderungen während der Blütenentwicklung (Ausnahme: VIII, Äste) und nur Zeit der Fruchtreife (Ausnahme: VII, VIII, Blattoorgane) oder nach dem Abwerfen der Früchte (Ausnahmen: VII, BEst: VIII, BEst., Esp., Äste). Allerdings beobachtet man bei der Isochlorogensäure in Sorbus nicht die enormen Konzentrationssprünge, wie sie bei der Chlorogensäure und Neochlorogensäure, oder in Solidago (s.S. 93 ff) auftreten.

Am Standort VII erkennt man in allen Pflanzenteilen eine gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf mit der Chlorogensäure und Neochlorogensäure. Am Standort VIII dagegen nur in den Blüten, Blüten-/Fruchtsielen und während des Frühjahrsmaximums auch in den Blättern.

Auf die Parallelität mit den Flavonolen wurde dort (s.S. 115 ff) bereits hingewiesen.

Die relativen Schwankungsbreiten erreichen an beiden Standorten fast überall 100 % (Ausnahme: VII, BEst., 75 %).

Der maximale Gehalt an Isochlorogensäure ist in den einzelnen Organen geringer als der Gehalt an Quercetin-3-sophorosid und beträgt in den Blüten 35 %, Früchten 33 % (70 %, VIII), Blüten-/Fruchtsielen 15 % (50 %, VIII), Blattspindeln 55 % und in den verholzten Teilen 60 % (100 %, VIII) des Gehaltes der Bezugssubstanz. Es fällt wiederum auf, daß bei einem Konzentrationsvergleich zwischen den beiden Standorten in den Blüten am Standort VII nur 1/3 der am Standort VIII auftretenden Säuremenge gefunden wird.

j) Neochlorogensäure

Die Neochlorogensäure nimmt in den unverholzten Pflanzenteilen unter den Chlorogensäuren hinsichtlich der Konzentration eine Mittelstellung ein (Ausnahme: VII, Blä.), in den verholzten Astteilen dominiert sie dagegen an beiden Standorten. Der Gehalt nimmt in der Reihenfolge: Blüten, Blattspindeln, Blätter, Blüten-/Fruchtsiele, verholzte Teile, Früchte im Verhältnis von 100 : 85(125, VII) : 60(75, VIII) : 50(120, VIII) : 50 : 30(75, VIII) ab.

Mehr oder weniger (VIII, BFst., Blä.) ist an beiden Standorten in den einzelnen Organen aus dem Kurvenverlauf der Konzentrationen eine parallele Synthese zu erkennen. In keinem Fall läßt sich auf einen Transport zwischen den einzelnen Organen oder Organteilen schließen.

Im Kurvenverlauf der Konzentrationen wird an beiden Standorten ein deutlicher Jahresgang sichtbar. Dieser weist am Standort VII in völliger Übereinstimmung mit dem Kurvenverlauf der Chlorogensäure in allen Pflanzenteilen die gleichen entwicklungsbedingten Konzentrationsänderungen auf, wie sie für die Chlorogensäure beschrieben wurden (s. S. 123 f). Am Standort VIII wird die Neochlorogensäure zwar ebenfalls zur Zeit der Blütenentwicklung am stärksten angereichert, ihr Gehalt nimmt aber während der Frucht reife deutlich ab (Ausnahme: Fst., in dem sich im Stadium 3b ein zweites Konzentrationsmaximum findet.).

Eine gute Übereinstimmung im Jahresgang ergibt sich mit dem der Flavonole und der Chlorogensäure und wurde bereits be-

schrrieben. Außerdem zeigt sich im Kurvenverlauf eine deutliche Parallelität mit Isochlorogensäure in allen Teilen am Standort VII, am Standort VIII aber nur in den Blüten und Blüten-/Fruchtstielen.

Die relativen Schwankungsbreiten betragen am Standort VII durchwegs bis zu 100 %, z. T. auch am Standort VIII, doch überwiegen hier Schwankungsbreiten bis zu 75 % (Blü/F, Blä., Bsp.).

Bei einem Konzentrationsvergleich mit Quercetin-3-sophorosid fällt auf, daß dieses jeweils in den Blättern stärker angereichert wird als die Säure (ca. 45 % der Bezugssubstanz), während letztere in den übrigen Pflanzenteilen (Ausnahme: VII, BFst.) dominiert.

Die absoluten Konzentrationen betragen in den Blüten bis zum 2,5-fachen, in den Früchten das 2- bis 5,5-fache (VIII), in den Blüten-/Fruchtstielen 60 % (VII) und das 3-fache (VIII), in den Blättern 45 %, in den Blattspindeln bis zum 2-fachen und in den verholzten Teilen das 3- bis 9-fache (VIII) des Gehaltes an Quercetin-3-sophorosid.

Ein signifikanter Konzentrationsunterschied in den Pflanzenteilen der beiden Standorte läßt sich nicht feststellen.

k) Cyanidin-3-galactosid

Cyanidin-3-galactosid wird an beiden Standorten im Exokarp der Früchte bis zum Fruchtabwurf (3b - 3c) angereichert.

Ein Umsatz oder Abbau ist deshalb aus den Konzentrationsdiagrammen nicht zu erkennen.

Der Verlauf der Konzentrationskurve unterscheidet sich entsprechend von denen der Flavonole und Chlorogensäuren (Ausnahme: VIII, Isochlorogensäure).

Die maximalen Konzentrationen ausgedrückt in mg/gTg liegen am Standort VIII ca. 40 % unter denen von Quercetin-3-sophorosid, am Standort VII dagegen um 25 % darüber (Allerdings wurden am Standort VII in den Früchten geringere Sophorosidkonzentrationen gemessen als am Standort VIII).

Bei einem Konzentrationsvergleich zwischen den beiden Standorten findet man in den Früchten des einer stärkeren Einstrah-

lung ausgesetzten, hochgelegenen Standortes VII zum letzten Sammeltermin vor dem Fruchtabwurf ca. 40 % mehr Cyanidin-3-galactosid als am Standort VIII. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in den Früchten von *Vaccinium myrtillus* bei den beiden Anthocyanen Cyanidin-3-glucosid und Cyanidin-3-galactosid gemacht. Der Vergleich mit *Vaccinium*früchten zeigt außerdem, daß in den Früchten dieser beiden Pflanzen ähnliche Mengen an Cyanidin-3-galactosid enthalten sind.

4. Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden mit 3 perennierenden Pflanzen mit möglichst geringer Standortsspezifität phytochemische Bestimmungen durchgeführt, die über den Einfluß des Standortsmilieus und des Entwicklungszustandes auf Vorkommen und Gehalt bestimmter sekundärer Pflanzenstoffe in den einzelnen Pflanzenorganen Aufschluß geben sollten. Versuchspflanzen waren *Vaccinium myrtillus* L. (eine ubiquitär verbreitete Ericacee), *Solidago virgaurea* L. (eine ebenfalls weit verbreitete Asteracee) und *Sorbus aucuparia* L. (eine ubiquitär vorkommende Rosacee); die verschiedenen Standorte umfaßten sowohl den Bayerischen Alpenraum, als auch Niederungen des Alpenvorlandes (vgl. Standortsübersicht S. 142a). Zur Untersuchung wurden aus der Vielzahl der in diesen Pflanzen enthaltenen Sekundärstoffe die Flavonole, Anthocyane und verschiedene Hydroxycinnssäurederivate ausgewählt; es handelt sich dabei um weit verbreitete sekundäre Pflanzenstoffe. Im folgenden sollen die Untersuchungsergebnisse auf die eingangs gestellten Fragen hin diskutiert werden.

4.1. Konzentration der Pflanzenstoffe in den verschiedenen Pflanzenorganen; Organspezifität einzelner Verbindungen

Allen 3 untersuchten Pflanzenarten ist ein breites Flavonoidspektrum gemeinsam, das von 5 (*Solidago*) bis zu 7 (*Vaccinium*, *Sorbus*) verschiedenen Flavonolglykosiden reicht; außerdem wurden bei allen Arten in verschiedenen Organen Anthocyane gefunden.

In der Regel findet man bei allen 3 Pflanzen die höchsten Flavonolglykosidkonzentrationen in den Blättern. Der Gehalt sinkt in der Reihenfolge: Blätter - Blüten oder Frucht - Sproß (Blattspindel, Blüten-/Fruchtsiele) - unterirdische Teile (verholzte Pflanzenteile von *Sorbus*). Durchbrochen wird diese Reihenfolge bei *Vaccinium* nur von Quercetin-rhamnosid, das im Stengel die höchsten Konzentrationen aufweist und bei *Solidago* von Isoquercitrin und Astragalin, die in den Blüten stärker angereichert werden als in den Blättern.

Die Säuren zeigen wohl grundsätzlich die gleiche Konzentrationsverteilung wie die Flavonolglykoside. Allerdings werden bei

Solidago die Isochlorogensäure und bei Sorbus die Neochlorogensäure in den Blüten und Früchten stärker angereichert als in den Blättern. Auffällig ist auch bei Solidago, daß hier in der Regel die höchsten Kaffeesäurekonzentrationen in den unterirdischen Teilen zu beobachten sind.

Die gefundenen Konzentrationsabstufungen der meisten Flavonolglykoside und z. T. auch der Säuren zeigen, daß die Blattorgane mit ihrer hohen Syntheseaktivität für diese Verbindungen deshalb auch für orientierende, qualitative Untersuchungen vieler Flavonole und Säuren gut geeignet sind.

Bei einigen Arbeiten - etwa solchen mit chemotaxonomischer Fragestellung - muß jedoch der Organspezifität einiger Flavonoide Rechnung getragen werden. So wurde z. B. bei *Vaccinium* beobachtet, daß bestimmte Flavonolglykoside (Quercetin-3-arabinosid und Astragalin) ausschließlich in den Blättern und Stengeln vorkommen, Quercetin-glucosid dagegen nur in den Stengeln und in den unterirdischen Teilen. Möglicherweise konnte SCHÖNERT (59) ein Quercetin-glucosid überhaupt nicht und ICE u. WENDER (35) in der "2. Ernte" nicht mehr nachweisen, weil beide Autoren nur die Blätter von *Vaccinium myrtillus* untersuchten, die bei der "1. Ernte" wohl etwas mit Stengelteilen kontaminiert waren.

Ebenso beobachtet man bei Solidago organspezifisches Verhalten der beiden Flavonole Quercetin-3-arabinosid und Astragalin, die nur in den Blüten und Früchten, bzw. Astragalin auch in den Blättern vorkommen. Sämtliche Flavonole fehlen in den Wurzeln dieser Pflanze.

In den verholzten Teilen von Sorbus konnten ebenfalls nicht alle Flavonole nachgewiesen werden, die in den übrigen Organen dieser Pflanze identifiziert wurden. Es fehlen die beiden Kämpferolglucoside und Rutin bzw. Quercetin-glucosid.

Die ausgesprochene Organspezifität der Anthocyane ist bereits bekannt, da diese Pigmente vielfach nur in den Blüten und Früchten zu finden sind. Damit stimmt überein, daß bei Sorbus nur in den Früchten 1 Anthocyan glykosid und in den reifen Früchten von *Vaccinium* sogar 14 verschiedene Anthocyane enthalten sind, während in den grünen Pflanzenteilen und in den unterirdischen Teilen Anthocyane, wenn überhaupt, dann nur unter bestimmten Gegebenheiten zu beobachten sind.

In den Blüten von *Vaccinium myrtillus* konnten 3 Anthocyane identifiziert werden (Petunidin-arabinsäure, Cyanidin-3,5-diglucosid, Cyanidin-3-glucosid), die dann auch in den reifen Früchten enthalten sind. In den Blüten von *Solidago* wies BJORKMAN (9) zwar ein Cyanidin-3-glucoglucosid nach, doch konnte der Befund bei diesen Untersuchungen nicht bestätigt werden.

Bereits 1955 konnten REZNIK (49), HAYASHI (27) im Herbstlaub 40 verschiedener Holzgewächse die Bildung eines Cyanidin-3-glykosides nachweisen. In der vorliegenden Arbeit wurde in Laubblättern von *Vaccinium* eine Herbstfärbung festgestellt (Ausnahme: *Sto. II*), die durch Cyanidin-3,5-diglucosid, Cyanidin-3-glucosid und Petunidin-3-galactosid hervorgerufen wird. Die beiden Cyanidinglykoside sind mit Fruchthanthocyanen identisch. Besonders auffällig ist allerdings das ständige Vorkommen eines Anthocyans bei *Solidago* im Sproß und vor allem in der Wurzelrinde dieser Pflanze. Das Pigment wurde als Cyanidin-glucosid (s.3.2.3.3.) identifiziert und ist unter Umständen mit dem von BJORKMAN (9) beschriebenen Cyanidin-3-glucoglucosid identisch. Das Auftreten dieses Anthocyans ist deshalb bemerkenswert, weil Anthocyane bisher nur in belichteten Pflanzenteilen beobachtet wurden.

4.2. Stofftransport oder eigenständige Synthese in den einzelnen Pflanzenorganen?

Die Beobachtung der Konzentrationsschwankungen verschiedener sekundärer Pflanzenstoffe während einer Vegetationsperiode sollte auch zur Klärung der Frage beitragen, ob Flavonole oder ihre biogenetischen Vorläufer einem interorganellen Transport größeren Ausmaßes unterliegen. SCHULZ (60) konnte für einige Flavone des Klees zeigen, daß ein Transport dieser Substanzen nicht erfolgt. Dieser Befund entspricht auch den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, da in keinem Falle ein Hinweis auf Ableitung einer Verbindung in ein anderes Organ zu finden war. Gelegentlich zeigte sich zwar eine Gegenläufigkeit der Konzentrationsschwankungen in einzelnen Organen, z. B. in *Vaccinium* bei Chlorogensäure (an fast allen Standorten zu verschiedenen Entwicklungsstadien) und in *Solidago* bei Kaffeesäure (gegen Ende der Vegetationsperiode), doch war das Ausmaß dieser gegenläufigen Konzentrationsänderungen

zu unterschiedlich, um als Hinweis auf einen Transport der entsprechenden Verbindung zu dienen. Am ehesten ließen noch die gegensätzlichen Konzentrationsveränderungen von Chlorogensäure und Isochlorogensäure in den Blüten-Früchten, Blättern und den unterirdischen Teilen von *Solidago* einen Transport dieser Verbindungen vermuten. Allerdings erscheint ein Rücktransport der beiden Säuren in die Wurzeln aus physiologischen und anatomischen Gründen (Vertrocknen der Sprosse) sehr unwahrscheinlich. Ein weiteres Indiz gegen einen generellen Transport der Flavonole, liefert auch die oben diskutierte Organspezifität bestimmter Flavonolglykoside und der Anthocyane.

Da die vorliegenden Ergebnisse einen interorganellen Transport der untersuchten Verbindungen in größerem Umfang unwahrscheinlich machen, liegt die Annahme einer eigenständigen Synthese in den einzelnen Organen nahe.

4.3. Parallelität der Konzentrationsschwankungen in verschiedenen Organen; Parallelität der Konzentrationsschwankungen der einzelnen Verbindungen

Nachdem die bisherigen Befunde eine organbezogene Selbstständigkeit der Biosynthese von Flavonoiden und Hydroxyzimtsäuren erkennen lassen, soll nun darauf eingegangen werden, inwieweit eine parallele Synthese der einzelnen Substanzen in den Organen einer Pflanze stattfindet, und ob für bestimmte sekundäre Pflanzenstoffe ein gemeinsamer Jahresgang der Konzentrationen demonstriert werden kann.

Eine generelle Aussage, die alle 3 Pflanzenarten erfaßt, ist anhand der teilweise sehr unterschiedlichen Konzentrationsänderungen der Flavonoide und Säuren, gelegentlich auch infolge zu geringer Konzentrationen, nicht möglich.

Immerhin zeigen die in *Vaccinium* in größeren Konzentrationen vorkommenden Flavonole (Quercetin-galacturonid, Isoquercitrin, Quercetin-3-arabinosid) eine weitgehend parallele Synthese zw. Blättern und Stengeln (Isoquercitrin auch mit den unterirdischen Teilen).

In Solidago findet man bei Nicotiflorin an 2 Standorten und bei Rutin an 3 Standorten zwischen Blüten-Früchten und Blättern, eine deutliche Parallelität im Kurvenverlauf der Konzentrationen.

In allen Organen von Sorbus erkennt man zur Zeit der Knospung ein den Flavonolen gemeinsames Frühjahrsmaximum der Konzentrationen, in den späteren Entwicklungsstadien findet man aber (mit einer Ausnahme: Quercetin- β -glucosid, Sto. VII, Blätter, Blattspindeln, verholzte Teile) keine weiteren Parallelen in der Synthese eines der untersuchten Pflanzenstoffe.

Die Chlorogensäure zeigt in den einzelnen Pflanzenteilen von Vaccinium weitgehend eine eigenständige Synthese, da in keinem Fall eine deutliche Parallelität im Konzentrationsverlauf zwischen Blättern, Stengeln oder unterirdischen Teilen zu erkennen ist. In Solidago findet man dagegen in den frühen Entwicklungsstadien eine deutliche Parallelität im Konzentrationsverlauf der Chlorogensäure zwischen den einzelnen Pflanzenorganen (Ausnahmen: V, VI, Blüten, Blätter; I, Sproß, unterirdische Teile; IVb, unterirdische Teile), für die Isochlorogensäure dagegen nur vereinzelt. Bei Sorbus beobachtet man zwischen fast allen Pflanzenteilen, eine mehr oder weniger deutliche Parallelität im Jahresgang der Konzentrationen der Chlorogensäure, Isochlorogensäure und der Neochlorogensäure.

Eine generelle Parallelität im Jahresgang der Konzentrationen der Flavonole und bestimmter Zimtsäurederivate zwischen den einzelnen Pflanzenorganen, war selbst bei der Pflanze (Sorbus) nicht die Regel, bei der die Probenentnahmen immer am gleichen Individuum erfolgten. Bei Vaccinium und Solidago war nur ganz gelegentlich Parallelität zu finden.

Eine bessere Übereinstimmung der Konzentrationsschwankungen ergibt sich jedoch zwischen den verschiedenen Verbindungen innerhalb ein und desselben Pflanzenorgans, wie es auch bereits von SCHÖNERT (59) beschrieben wurde. SCHÖNERT bestimmte während einer Vegetationsperiode den Jahresgang der Konzentrationen von Flavonolglykosiden und einigen Zimtsäurederivaten in den Blättern von Vaccinium myrtillus. Dabei beobachtete er eine gute Übereinstimmung im Konzentrationsverlauf aller untersuchten Flavonole und

eine deutliche Parallelität zwischen denen von Chlorogensäure und Kaffeesäure.

In der vorliegenden Arbeit wurde ähnliches gefunden. Zwar konnte nicht immer in allen Organen, bei allen vorkommenden Flavonolen und Säuren eine Übereinstimmung des Kurvenverlaufs der Konzentrationen festgestellt werden, da z. B. einige Verbindungen nur in nicht quantifizierbaren Konzentrationen vorkommen. Ein Konzentrationsvergleich legt jedoch nahe, die parallelen Konzentrationsänderungen biogenetisch verwandter Substanzen innerhalb ein und desselben Pflanzenorgans, als den Regelfall zu betrachten.

4.4. Der Umsatz von Flavonolen, Anthocyanen und Zimtsäurederivaten

Für einen Abbau und damit Umsatz flavonoider Sekundärstoffe gibt es mittlerweile in der Literatur eine Reihe von Hinweisen:

DURMISHIDEE u. SHALASHVILLI (17) 1968; GALSTON (22) 1969; DIETERMANN u. WENDER (13) 1969; NOGUCHI u. MORI (44) 1969; BARE u. HÜSEL (3,4) 1971a,b; WIERMANN (76) 1973.

Es zeigte sich, daß solche Pflanzenstoffe sogar einem Abbau bis zu nicht-phenolischen Produkten unterliegen können. NOGUCHI u. MORI (44) beschrieben einen enzymatischen Rutinabbau in *Fagopyrum*-Blättern, JANYSTYN et al. (36) konnten mit Zellkulturen der Sojabohne und der Gartenerbse bei bestimmten Chalkonen einen Abbau bis zu CO_2 nachweisen und dabei verschiedene Zwischenstufen (p-HO-Zimtsäure, p-HO-Benzoesäure) erfassen. Schließlich reichernten HÜSEL et al. (33,34) ein sog. "flavonolumwandelndes" Enzym an, welches bei invivo- und invitro-Versuchen bestimmte Flavonole in die entsprechenden 2,5-Dihydroxyflavanone umsetzte.

Für die Flavonole, ebenso für die Isoflavone (BARE u. ADAMEK (4), BERLIN u. BARE (8)) und Chalkone (JANYSTYN et al. (36)) ergeben sich demnach die Konzentrationen im lebenden Gewebe aus dem Verhältnis von Aufbau und Abbau dieser Verbindungen.

Nachstehend seien aus den hier vorgelegten Untersuchungen Beispiele für besonders drastische Konzentrationsabnahmen einiger Flavonolglykoside angeführt:

Quercetin-galacturonid: Vaccinium: (I), Blätter, Stengel; (II, IVa), Blätter;

Isoquercitrin : Vaccinium: (II, IVa, b), Blätter; Solidago: (I, IVb, VI), Blüten; Sorbus: (VII, VIII), Blüten; (VII), Blätter, Fruchstiele;

Rutin : Solidago: in den meisten Organen;

Quercetin-3-sophorosid: Sorbus: Blüten und Blätter;

In neueren Arbeiten (66, 67, 68) konnte STEINER in Petunienblüten anhand von Pulsmarkierungsversuchen auch für Anthocyane einen noch nicht näher charakterisierten Umsatz nachweisen. Verschiedene Konzentrationsschwankungen, die in der vorliegenden Arbeit an den Anthocyanen von Vaccinium und Solidago beobachtet wurden, weisen ebenfalls auf einen Umsatz dieser Stoffgruppe hin. In den Früchten von Vaccinium myrtillus ist neben einer Konzentrationszunahme der meisten Anthocyanglykoside, bei einigen Anthocyanen (Cyanidin-3-arabinosid, I; Cyanidin, I, II; Paeonidin-diglucosid, I; Paeonidin-3-glucosid, I;) auch eine z. T. drastische Konzentrationsabnahme zu beobachten.

In Solidago findet man sogar im Jahresgang für Cyanidin-glucosid ausgeprägte Konzentrationsschwankungen in Sproß und Wurzelsystem.

Im Gegensatz zu den Flavonolen und Anthocyanen, deren Abbau in höheren Pflanzen noch weitgehend ungeklärt ist, handelt es sich bei den Chlorogensäuren und bei Kaffeesäure um Verbindungen mit Zwischenstoffcharakter, denen allgemein die physiologische Rolle einer Speichersubstanz zugeschrieben wird. TAYLOR u. ZUCKER (73) berichten z. B. über die Umwandlung von Chlorogensäure in eine isomere Verbindung mit 2 Kaffeesäureresten und über ihre Bedeutung für die Ligninsynthese.

Die in den meisten Pflanzenorganen beobachteten z. T. drastischen Konzentrationsänderungen der Chlorogensäure, bzw. ihrer Isomeren und der Kaffeesäure waren also aus den oben genannten Gründen zu erwarten.

4.5. Die Abhängigkeit der Sekundärstoffkonzentration vom Entwicklungszustand der Pflanzen

4.5.1. Flavonole

In der Regel läßt sich in den einzelnen Pflanzen für alle untersuchten Flavonoide und Säuren, die in meßbaren Konzentrationen

vorkommen, eine Konzentrationsabhängigkeit vom Entwicklungszustand beobachten.

In *Vaccinium* zeigt sich eine solche recht deutlich bei den meisten Flavonolen, wenn auch eine Generalisierung des Entwicklungsverlaufs infolge einer ausgeprägten Standortvarianz nicht möglich ist. Immerhin zeigt sich in den Blättern an den Standorten I,II, IVa,b in der Regel ein mehr oder weniger deutliches Konzentrationsmaximum von Quercetin-galacturonid, z. T. auch von Isoquercitrin und Quercitrin während der Fruchtreife (I,IVa,b) oder nach Fruchtabwurf (II), während in den Stengeln in der Regel 2 Maxima gefunden werden: das eine z. T. unmittelbar vor der Fruchtreife, und das zweite nach Fruchtabwurf (I,II,III,IVb) im Herbst. In den unterirdischen Teilen erscheinen ebenfalls 2 Konzentrationsmaxima. Sie decken sich jedoch nicht mit entsprechenden Konzentrationschwankungen in den oberirdischen Pflanzenteilen und treten z.T. vor (I,IVa) und während der Blütenbildung (III,IVb), bzw. während der Fruchtreife (II,IVb) und nach dem Abwerfen der Früchte (I,III, IVa) auf.

Ein deutlicher Jahresgang der Konzentrationen ist auch bei *Solidago* zu erkennen. In den Blüten (I,IVc,V) oder in den Früchten (IVb; Rutin IVc; VI) zeigt sich in der Regel ein Konzentrationsmaximum, dessen Erscheinen einer ausgesprochenen Standortvarianz unterliegt. Im Sproß erscheint nur Rutin in meßbaren Konzentrationen. Ein anfangs langsamer, gegen Ende der Vegetationsperiode aber steiler Konzentrationsanstieg wurde beobachtet. Beim letzten Sammeltermin findet man wieder eine Konzentrationsabnahme.

In allen Pflanzenteilen von *Sorbus* findet man für die Flavonole, soweit sie in meßbaren Mengen vorliegen, einen deutlichen Jahresgang der Konzentrationen. In den Blüten und Blättern der Pflanze beider Standorte findet man für die meisten Flavonole einen Konzentrationsgipfel während des Knospenstadiums, in den Blättern zusätzlich im Herbst noch ein zweites, schwächer ausgeprägtes Maximum. In den Blüten-Fruchtstielen, in den Blattspindeln und in den verholzten Teilen findet man, soweit die Flavonolkonzentrationen eine Messung zulassen, im Frühjahr und im Herbst (während der Fruchtreife) je ein deutliches Konzentrationsmaximum.

4.5.2. Anthocyane

Anzeichen für eine Abhängigkeit der Anthocyankonzentrationen vom Entwicklungszustand von *Vaccinium*, erkennt man aus der Untersuchung der reifen, bzw. "überreifen" Früchte. In der Regel steigt die Konzentration fast aller Anthocyane mit zunehmendem Reifegrad der Früchte an (vgl. auch 3.3.6.2., S.62 ff, Anthocyane). Diese Beobachtung wäre aber auch durch einen verstärkten Abbau von Reservestoffen und damit durch einen Gewichtsverlust erklärbar.

Eine deutliche Abhängigkeit der Konzentrationen vom Entwicklungszustand ist auch bei den 3 Blattanthocyanen (Cyanidin-3,5-diglucosid, Cyanidin-3-glucosid, Petunidin-galactosid) zu erkennen. Wie die Mengenbestimmung zeigte, werden diese Anthocyane während der Herbstfärbung zunächst angereichert (Sto. IVa,b) und schließlich vor dem Zugrundegehen der Blätter wieder verstärkt abgebaut (Sto. I,III).

Das in der Wurzelrinde und Sproßepidermis von *Solidago* gefundene Cyanidin-glucosid, zeigt einen deutlichen Jahresgang der Konzentrationen. Die höchsten Konzentrationen wurden jeweils im Frühjahr ermittelt. Ein zweites, z.T. stark ausgeprägtes Konzentrationsmaximum während der Fruchtreife im Herbst, findet man zudem in allen unterirdischen Teilen und gelegentlich auch im Sproß. (I,VI).

4.5.3. Säuren

Die größten Konzentrationssprünge während einer Vegetationsperiode wurden bei den Säuren beobachtet.

In den Blättern von *Vaccinium* findet man bei der Chlorogensäure an den Standorten III, IVa,b ähnliche Verhältnisse, wie sie SCHÖNERT (59) beschrieben hat, da hier die Konzentration dieser Säure von einem hohen Frühjahrsniveau mit fortschreitender Entwicklung abnimmt; allerdings fand SCHÖNERT keine so starke Konzentrationsabnahme, wie sie an den genannten Standorten beobachtet wurde. In den Blättern an den Standorten I, II, in den Stengeln (I,II,IVb) und in sämtlichen unterirdischen Teilen erkennt man außer einem kräftigen Frühjahrsmaximum, ein 2. Konzentrations-

maximum im Herbst, das in der Regel aber nur schwach ausgeprägt ist.

In den Blüten-Früchten, Blättern und Sprossen von Solidago ist in der Regel während der Blütenbildung und während der Fruchtreife ein deutliches Konzentrationsmaximum von Chlorogensäure und Isochlorogensäure zu beobachten.

Wie auch auf Grund der nahen biogenetischen Beziehungen zu erwarten ist, zeigen sich im Jahresgang der Konzentrationen Gemeinsamkeiten zwischen Kaffee- und Chlorogensäure sowohl bei Vaccinium, als auch bei Solidago; in letzterer erstrecken sich diese auch auf Isochlorogensäure.

Auch in allen Organen von Sorbus ist ein ausgeprägter Jahresgang der Konzentrationen von Chlorogensäure, Isochlorogensäure und Neochlorogensäure zu erkennen. Am Standort VII treten in der Regel in allen Pflanzenteilen im Frühjahr (während der Blütenentwicklung) und im Herbst (während der Fruchtreife) je ein mehr oder weniger ausgeprägtes Konzentrationsmaximum dieser Säuren auf; am Standort VIII dagegen nur im Frühjahr, während das Herbstmaximum in einigen Pflanzenteilen (Früchte, Blätter, Äste) entweder gänzlich fehlt, oder nur wenig ausgeprägt ist.

4.6. Einfluß der Standortsfaktoren auf den absoluten Gehalt der untersuchten sekundären Pflanzenstoffe

Es sollte in der vorliegenden Arbeit neben den qualitativen und quantitativen Bestimmungen geprüft werden, inwiefern einzelne ökologische Faktoren den Sekundärstoffwechsel so nachhaltig beeinflussen, daß dies mit den hier verwendeten Methoden erfaßbar wird. Ohne Zweifel ist dies ein sehr problematisches Unterfangen, da ja immer die Summe der Standortsfaktoren auf die Pflanze einwirkt, und es somit sehr schwer sein dürfte, den Anteil eines einzelnen Faktors an der Gesamtentwicklung abzuschätzen. Um trotzdem gegebenenfalls zu einer positiven Aussage zu kommen, wurden die Standorte jeweils nach den Meßwerten eines Faktors gereiht, und diese Reihenfolge mit einer Reihung der Standorte, z. B. nach der maximalen Konzentration einer Substanz, verglichen. War die Reihenfolge in beiden Fällen identisch, so war immerhin eine Korrelation zwischen der Ausprägung des Standortsfaktors und

der des Merkmals zu vermuten.

So scheint die Lichteinstrahlung hinsichtlich des Gehaltes an Flavonolen eine bedeutende Rolle zu spielen, da die Konzentrationen bestimmter Flavonole an besonders strahlungsreichen Orten wesentlich höher ist, als an Orten mit geringer Lichteinstrahlung (vgl. Vaccinium: Quercetin-galacturonid: Blätter, Stengel; Isoquercitrin: Blätter, Stengel; Quercetin-3-arabinosid: Blätter; Solidago: Rutin: Blätter; Nicotiflorin: Sproß; Sorbus: Isoquercitrin: Blätter, Blattspindeln, Äste).

Auch die Konzentration der Anthocyane läßt eine starke Standortsvarianz erkennen. Sowohl die Früchte, als auch die Blüten von Vaccinium an den Standorten I, II, III und die Früchte von Sorbus zeigen im Anthocyangehalt eine deutliche Korrelation zum Lichtgenuß. Bei den Vacciniumfrüchten ergibt sich die Korrelation zumindest für die meisten Delphinidin-, Petunidin- und Cyanidinglykoside. An den Anthocyankonzentrationen in den Laubblättern von Vaccinium fällt in erster Linie auf, daß am Standort II das Fehlen des Herbstanthocyans mit der geringen Lichteinstrahlung korreliert ist.

Eine solche Korrelation wurde auch bei Solidago festgestellt, da an dem strahlungsarmen Standort V deutlich die niedrigsten Anthocyankonzentrationen in den Sprossen gefunden wurden.

Die Bildung der Anthocyane zeigt im Gegensatz zu der der Flavonole und Zimtsäurederivate, insgesamt gesehen eine wesentlich deutlichere Lichtabhängigkeit, was den Schluß nahe legt, daß die Biosynthese der Anthocyane mehr vom Licht gesteuerte Prozesse enthält, als die der anderen untersuchten Substanzen (vgl. aber die Bildung von Anthocyan in der Wurzelrinde von Solidago virgaurea; S.96 f).

Der Einfluß anderer Faktoren als der des Lichts, ist wesentlich schwerer zu erkennen. So in einigen Fällen Bodenverhältnisse (Humusqualität, Feldkapazität), in anderen Fällen aber nur Faktorenkomplexe wie z.B. klimatische Bedingungen.

Ein Einfluß der Bodenbeschaffenheit (Humusqualität, Bodenreaktion pH, Feldkapazität) auf die Konzentrationen gewisser Sekundärstoffe läßt sich z.B. an den Standorten II und V erkennen, da an diesen Standorten mit den ungünstigsten Bodenbedingungen zugleich die

niedrigsten Flavonoidkonzentrationen in einigen Pflanzenteilen (Vaccinium (II): Quercetin-galacturonid: Blätter, Stengel; Isoquercitrin: Blätter, Stengel; Quercetin-3-arabinosid: Blätter; Astragalin: Blätter; Solidago (V): Rutin: Blätter; Nicotiflorin: fehlt im Sproß völlig;) gefunden wurden.

Die Konzentrationsunterschiede von Quercitrin in Vaccinium an den Standorten IVa,b sind ebenfalls im Hinblick auf die unterschiedliche Humusqualität und die verschieden starke Mineralisierung des Bodens zu bewerten.

In Solidago findet man am Standort mit der besten Humusqualität und der höchsten Feldkapazität (I) auch die höchsten Flavonol- und Kaffeesäurekonzentrationen (Rutin: Blüten, Blätter, Sproß; Isoquercitrin: Blätter; Nicotiflorin: Blätter; Kaffeesäure: Blüten, Blätter, Sproß).

Ferner veranschaulicht ein Konzentrationsvergleich des Anthocyans in Solidago mit den Höhenunterschieden und der unterschiedlichen Mineralisierung des Bodens an den einzelnen Standorten (auf den basenarmen Böden I, V, VI, wurde Cyanidin-glucosid z.B. nicht so stark angereichert, wie auf den kalkhaltigen Böden von Sto. IVb,c) den Einfluß auch von anderen Faktoren auf die Anthocyankonzentration. Wie unterschiedlich jedoch die Korrelationen gleich ausgeprägter Standortsfaktoren zu verschiedenen Pflanzen ausfallen können, zeigen die völlig gegensätzlichen Korrelationen der Blütenanthocyankonzentrationen von Vaccinium (vgl.S.63) und der Anthocyankonzentrationen von Solidago (vgl. oben, bzw. S.96 ff) zur Azidität des Bodens.

Bei einigen Proben ließen sich aus den Konzentrationsunterschieden für Flavonole und Säuren Korrelationen nur zu den unterschiedlichen gesamt-klimatischen Bedingungen herstellen, denen die Pflanzen an den entsprechenden Standorten ausgesetzt waren. Z.B. findet man in den Blüten und in einigen Fällen auch in den übrigen Organen von Sorbus am hochgelegenen Standort VII eine niedrigere Konzentration der meisten Flavonole (Ausnahme: Isoquercitrin, Astragalin), als in dem klimatisch ausgeglicheneren Gebiet des tiefer gelegenen Standortes VIII.

Generell kann gesagt werden, daß man zwar durch Charakterisierung solche Standorte feststellen kann, an denen bestimmte Sekundär-

produkte angereichert oder abgereichert vorkommen, daß aber bereits die Identifizierung eines ausschlaggebenden Standortsfaktors nur in ganz wenigen Fällen gelingt und eine Klärung von kausalen Zusammenhängen zwischen Standortsfaktoren und Sekundärstoffwechsel mit der hier angewandten Methodik vollends unmöglich ist.

4.7. Konsequenzen für chemotaxonomische Untersuchungen

Wie im Kapitel 4.5. eingehend besprochen, zeigten sich in allen untersuchten Pflanzen im Laufe der Entwicklung z.T. heftige Konzentrationsänderungen der Flavonolglykoside, Anthocyane und Zimtsäurederivate; die Schwankungsbreiten lagen in der Regel über 50%. Weiterhin waren einige Verbindungen während einiger Entwicklungsabschnitte in verschiedenen Pflanzenteilen nicht nachzuweisen:

Vaccinium: Quercetin-rhamnosid: Blätter, unterirdische Teile;
Quercetin-3-arabinosid: Blüten; Quercetin-glucoglucosid: Stengel, unterirdische Teile; Kaffeesäure: Blätter, Stengel;

Solidago: Quercetin-3-arabinosid: Blüten-Früchte; Isoquercitrin: Sproß; Astragalin: Blüten, Sproß; Nicotiflorin: Blüten, Sproß;

Sorbus: Astragalin: Früchte, Blätter; Hyperosid: Blätter, Ast;

Oder sie wurden in einzelnen Organen überhaupt nicht gefunden:

Vaccinium: Quercetin-glucoglucosid: Blätter; Astragalin: unterirdische Teile;

Solidago: Quercetin-3-arabinosid: Blätter, Sproß, unterirdische Teile; alle Flavonolglykoside: unterirdische Teile;

Sorbus: Astragalin: Äste; Kämpferol-3-sophorosid: Äste;

Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Biogeneseleistung für Flavonoide und Säuren in allen Pflanzen stark vom Standortsmilieu beeinflusst wird und daß der absolute Gehalt der untersuchten Verbindungen einer z.T. erheblichen Standortsvarianz unterliegt. Die durch das Standortsmilieu hervorgerufenen Unterschiede führen mitunter dazu, daß bestimmte Verbindungen an dem einen oder anderen Standort in einigen Pflanzenorganen - bei Sorbus in allen untersuchten Organen - nicht mehr nachzuweisen waren:

Vaccinium: Quercetin-3-arabinosid: unterirdische Teile, (I, II, III, IVb); Quercetin-glucoglucosid: unterirdische Teile, (II); Herbstanthocyan: Blätter, (II);

Solidago: Nicotiflorin: Sproß, (V);

Sorbus: Rutin; alle Organe, (VII); Quercetin-glucosid: alle Organe, (VIII).

Trotz dieser z.T. starken Standortsvarianz der Konzentrationen bestimmter sekundärer Pflanzenstoffe wurde gezeigt, daß die einzelnen Pflanzen an allen Standorten mit wenigen Ausnahmen (Sorbus Rutin, Quercetin-glucosid) die gleichen artspezifischen Flavonoid- und Säuremuster aufweisen.

Mitunter aber zeigen sich deutliche Unterschiede zu Flavonoidmustern, wie sie von anderen Arbeitsgruppen beschrieben wurden (Vaccinium myrtillus: Anthocyane - SUOMALAINEN u. ERIKSSON (70), CASOLI et al. (11) - Quercetin-galacturonid, Quercetin-rhamnosid, Quercetin-glucoglucosid - ICE u. WENDER (35), SCHÖNERT (59)). Doch dürfte es sich bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Pflanzen immer um Angehörige der gleichen Sippe handeln; diese jedoch könnte unter Umständen einer anderen chemischen Rasse oder auch morphologisch zu erkennenden Varietät oder Unterart angehören, als die in der Literatur beschriebene. Hinweise dafür ergeben sich aus der Literatur (HEGI (30), DÜLL (16), HEDLUND (28), SCHMEIL, FITSCHEN (58)).

Um bei chemotaxonomischen Untersuchungen eindeutige Aussagen hinsichtlich der chemischen Merkmale einer Pflanze zu erhalten, sollten also die Analysen von möglichst vielen Pflanzenorganen zu verschiedenen Entwicklungsstadien gemacht werden.

Standortsvergleich (Übersicht)

Standort (Lage, Nr.)	Vegetationsform	Seereshöhe (m)	Neigung (°)	mittl. Belichtung Vegetationsperiode) $\text{h} \times 10^3$	mittl. Jahrestemp. (°C)	mittl. Niederschl. (mm)	mittl. Bodentemp. (°C) Juni - Sept. 1970) Tiefe 25 cm	Waldkapazität (%) Bereich - 25 cm	Bodenreaktion (pH) Bereich - 25 cm	N - Verhältnis Bereich - 25 cm
Nord - exponierter Hang (Brecherspitze); Sto. IVa	geschlossene Krummholz- vegetation	1635	20° N	2 - 45	2,0 (**)	2445 (***)	9,6	84	4,5	27,0
Nord - exponierte Verflachung im West-Grat (Brecherspitze); Sto. IVc	offene Krumm- holzvegetation	1640	5° N	56	2,0 (**)	2445 (***)	10,4	72	6,4	45,0
Süd - exponierter Hang (Brecherspitze); Sto. IVb	geschlossene Krummholz- vegetation	1620	25° S	26 - 48	2,0 (**)	2445 (***)	11,3	64	6,2	18,5
Bergmatte der Kalkalpen (Brecherspitze); Sto. VI	Bergmatte	1540	20° WSW	56	2,0 (***)	2445 (***)	11,3	43	5,0	27,4
Bergmatte der Kalkalpen (Brecherspitze); Sto. VII	Krummholzstufe			44 - 56	2,0 (***)	2445 (***)	15cm) 12,9	66	5,8	14,7
Wiese der voralpinen Moränenlandschaft (Osterseengebiet); Sto. VIII	Bruchwald			24 - 26	6,4 (**)	1155 (**)	11,9	79	6,2	15,3
Eitzenberger Weiher (Osterseengebiet); Sto. I	Zwischenmoor			27 - 33	6,4 (**)	1155 (**)	12,3	85	4,6	17,4
Waldrand der voralpinen Moränenlandschaft (Autobahn Garmisch); Sto. V	Randzone eines Fichtenwaldes			3 - 4	6,4 (**)	1155 (**)	12,7	41	4,6	15,3
Wald der montanen Stufe (Aurachtal); Sto. II	artenarmer Mischwald			2 - 3	8,4 (*)	2045 (*)	12,7	65	6,8	14,2
Moor der montanen Stufe (Aurachtal); Sto. III	Hochmoor			52	8,4 (*)	2045 (*)	12,9	87	3,9	17,0

*) Meßwerte der Wetterwarte in Rottach Egern; (Jahresmittel von 1970)

**) Meßwerte der Wetterwarte in Hohen-Peißenberg;

***) Meßwerte der Wetterwarte auf dem Wendelstein;

5. Zusammenfassung

Der Einfluß von Standort und Entwicklungszustand der Pflanze auf Vorkommen und Gehalt von Flavonolen, Anthocyanen und verschiedenen Hydroxyzimtsäurederivaten wurde in den einzelnen Organen von *Vaccinium myrtillus* L., *Solidago virgaurea* L., und *Sorbus aucuparia* L. untersucht.

- I. Die Versuchspflanzen wurden verschiedenen Standorten sowohl des Bayerischen Alpenraumes wie auch der Niederungen des Alpenvorlandes entnommen⁺; die Inhaltsstoffe der einzelnen Organe wurden getrennt analysiert. Die Isolierung und Identifizierung der Inhaltsstoffe erfolgte vorwiegend chromatographisch oder elektrophoretisch, die quantitativen Bestimmungen wurden in der Regel photometrisch durchgeführt.
- II. Die einzelnen Standorte wurden nach ihrer Lage, nach klimatologischen, bodenkundlichen und pflanzenökologischen Gesichtspunkten charakterisiert.
- III. In den 3 Versuchspflanzen wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:
(Die Abkürzungen der in der nachfolgenden Aufzählung angegebenen Pflanzenorgane bedeuten: F = Frucht, Blt = Blüten, Blä = Blätter, BFst = Blüten/Fruchstiele, Blsp = Blattspindel, Stg = Stengel, Spr. = Sproß, uT = unterirdische Teile, Ast = verholzte Teile)

a) *Vaccinium myrtillus*

Flavonole:

Quercetin-3-glucosid	(Blä, Stg, uT)
Quercetin - galacturonid	(Blä, Stg, uT)
Quercetin-3-rhamnosid	(Blä, Stg, uT)
Quercetin-3-arabinosid	(Blä, Stg, uT)
Quercetin-glucoglucosid	(- Stg, uT)
Quercetin-rhamnosid	(Blä, Stg, uT)
Kämpferol-3-glucosid	(Blä, Stg, -)

⁺) vgl. S. 142a; Standortsübersicht;

Säuren:

Chlorogensäure	(Blä, Stg, uT)
Kaffeesäure	(Blä, Stg, uT)

Anthocyane:

Cyanidin	(F)
Delphinidin	(F)
Delphinidin-glucogalactosid	(F)
Delphinidin-3-galactosid	(F)
Petunidin-3,5-diglucosid	(F)
Petunidin-3-galactosid	(Blä)
Petunidin-3-arabinosid	(F, Blt)
Cyanidin-3,5-diglucosid	(F, Blt, Blä)
Cyanidin-3-galactosid	(F)
Cyanidin-3-glucosid	(F, Blt, Blä)
Cyanidin-3-arabinosid	(F)
Malvidin-glucogalactosid	(F)
Malvidin-3-galactosid	(F)
Malvidin-3-glucosid	(F)
Paeonidin-diglucosid	(F)
Paeonidin-3-glucosid	(F)

b) Solidago virgaurea

Flavonole:

Quercetin-3-arabinosid	(Blt, Blä, - -)
Quercetin-3-glucosid	(Blt, Blä, Spr, -)
Quercetin-3-rutinosid	(Blt, Blä, Spr, -)
Kämpferol-3-glucosid	(Blt, Blä, - -)
Kämpferol-3-rhamnoglucosid	(Blt, Blä, Spr, -)

Säuren:

Kaffeesäure-glucosid	(Blt, Blä, Spr, uT)
Chlorogensäure	(Blt, Blä, Spr, uT)
Isochlorogensäure	(Blt, Blä, Spr, uT)

Anthocyan:

Cyanidin-glucosid	(- - Spr, uT)
-------------------	----------------

c) Sorbus aucuparia

Flavonole:

Quercetin-3-glucosid	(Blt, F, BFst, Blä, Blsp, Ast)
Quercetin-3-galactosid	(Blt, F, BFst, Blä, Blsp, Ast)
Quercetin-3-sophorosid	(Blt, F, BFst, Blä, Blsp, Ast)
Quercetin-3-rutinosid	(Blt, F, BFst, Blä, Blsp, -)
Quercetin-glucosid	(Blt, - BFst, Blä, Blsp, -)
Kämpferol-3-glucosid	(Blt, - BFst, Blä, Blsp, -)
Kämpferol-3-sophorosid	(Blt, F, BFst, Blä, Blsp, -)

Säuren:

Chlorogensäure	(Blt, F, BFst, Blä, Blsp, Ast)
Isochlorogensäure	(Blt, F, BFst, Blä, Blsp, Ast)
Neochlorogensäure	(Blt, F, BFst, Blä, Blsp, Ast)

Anthocyan:

Cyanidin-3-galactosid	(- F, - - - -)
-----------------------	------------------

IV. Die höchsten Flavonoidkonzentrationen wurden bei allen 3 Pflanzen in der Regel in den Blättern gefunden. Der Gehalt sinkt mit wenigen Ausnahmen in der Reihenfolge: Blätter - Blüten (und Früchte) - Sproß (bzw. Blattspindeln, Blüten-/Fruchtsstiele) - unterirdische Teile (bzw. verholzte Teile bei Sorbus).

Die Säuren zeigen wohl grundsätzlich die gleiche Konzentrationsverteilung wie die Flavonolglykoside, jedoch mit häufigen Unregelmäßigkeiten: Eine geänderte Reihenfolge wurde bei der Isochlorogensäure in Solidago, bei der Neochlorogensäure in Sorbus und bei der Kaffeesäure in Solidago beobachtet; die isomeren Chlorogensäuren werden am stärksten in den Blüten angereichert, die Kaffeesäure in den unterirdischen Teilen.

In allen 3 Versuchspflanzen wurde gelegentlich eine deutliche Organspezifität der Flavonolglykoside beobachtet (Vaccinium: Astragalin, Quercetin-glucoglucosid; Solidago: Quercetin-3-arabinosid, Astragalin; Sorbus: Rutin, Astragalin, Quercetin-glucosid, Kämpferol-3-sophorosid); die der Anthocyane ist ja bekannt. So wurden 14 verschiedene Anthocyane in den

Früchten von *Vaccinium* bestimmt; in den Blüten und in herbstlich verfärbten Laubblättern jedoch nur 3.

Von besonderem Interesse dürfte das Auftreten von Cyanidin-glucosid in der Wurzelrinde von *Soldidago* sein, weil hiermit der Nachweis für Anthocyanbildung ohne Belichtung in vivo erbracht ist.

- V. In keinem Fall war eine Ableitung einer Verbindung in ein anderes Organ nachzuweisen. Auch gelegentlich auftretende gegenläufige Konzentrationsbewegungen in verschiedenen Organen konnten wegen des unterschiedlichen Ausmaßes in der Regel nicht als Folge eines Stofftransportes gedeutet werden.

Somit muß auf eine Eigenständigkeit der Synthese innerhalb der Pflanzenorgane geschlossen werden.

- VI. Parallele Konzentrationsschwankungen in verschiedenen Organen zeigen sich gelegentlich bei den Flavonolglykosiden und Säuren, dürften jedoch die Ausnahme sein. Dies zeigt besonders klar das Beispiel *Sorbus*, wo die Pflanzenteile immer ein und demselben Individuum entnommen wurden und keine Artefakte durch Mischung verschiedenen Pflanzenmaterials auftreten können.

Eine relativ gute Übereinstimmung ist jedoch im Jahresgang der Konzentrationen biogenetisch verwandter Substanzen innerhalb desselben Pflanzenorgans zu erkennen. Eine Erklärung bietet die Annahme eines kontinuierlichen Abbaus aller betreffenden Verbindungen, wobei gemeinsame Konzentrationsan- und -abreicherungen durch unterschiedliche Syntheseraten einer gemeinsamen Vorläuferverbindung zustande kämen. Nachdem es mittlerweile in der Literatur eine Reihe von Hinweisen für einen Abbau flavonoider Substanzen gibt, ist diese Erklärung der gefundenen Konzentrationsschwankungen nicht unwahrscheinlich.

Die besonders drastischen Konzentrationsänderungen der Chlorigensäuren und Kaffeesäure waren jedoch von vorneherein zu erwarten, da es sich hier um Verbindungen mit Zwischenstoffcharakter handelt, denen allgemein die Rolle einer Speicher-

substanz für phenolische Verbindungen zugeschrieben wird.

- VII. Soweit die Flavonole, Anthocyane und die Säuren in meßbaren Konzentrationen vorkamen, zeigte der Jahresgang ihrer Konzentrationen in den einzelnen Pflanzenorganen generell eine deutliche Abhängigkeit vom Entwicklungszustand der Pflanzen. Allgemein zeigte sich im Konzentrationsverlauf der meisten Verbindungen eine deutliche Standortvarianz.
- VIII. In einigen Fällen ergibt sich bei einem Vergleich der Sekundärstoffkonzentrationen mit dem Standortsmilieu ein Hinweis auf den Einfluß, den verschiedene Standortsfaktoren auf die Produktion von sekundären Pflanzenstoffen nehmen können. So wurden gelegentlich deutliche Korrelationen der absoluten Konzentrationen von bestimmten Flavonolen, Anthocyanen und Säuren mit dem Lichtgenuß der Pflanze, vereinzelt auch zur Bodenqualität (Humusqualität, Bodenreaktion pH, Feldkapazität) beobachtet. So zeigte sich, daß an Standorten mit der geringsten Bodenqualität auch die niedrigsten Flavonoidkonzentrationen in einigen Pflanzenorganen gefunden wurden (Vaccinium: Quercetin-galacturonid, Quercetin-3-arabinosid, Astragalin; Solidago: Rutin, Nicotiflorin;), an Standorten mit den besten Bodenbedingungen dagegen mitunter auch die höchsten Flavonoidkonzentrationen (Solidago: Rutin, Nicotiflorin).
- IX. Die Flavonolglykoside, Anthocyane und Zimtsäurederivate zeigten im Laufe einer Vegetationsperiode z.T. heftige Konzentrationsbewegungen mit Schwankungsbreiten, die meist über 50 % lagen. Bestimmte Verbindungen waren während einiger Entwicklungsabschnitte in verschiedenen Pflanzenteilen nicht nachzuweisen.
- Außerdem wurden durch das Standortsmilieu hervorgerufene Konzentrationsunterschiede beobachtet, die in einigen Fällen völlige Abwesenheit bestimmter Verbindungen in einzelnen, oder allen Pflanzenteilen ergaben, obwohl die einzelnen Pflanzen an allen Standorten in der Regel das gleiche artspezifische Flavonoid- und Säuremuster aufweisen.

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse kann gesagt werden, daß bei phytochemischen Untersuchungen mit taxonomischen, oder systematischen Fragestellungen grundsätzlich Pflanzenteile vergleichbarer Organe und Entwicklungszustände verwendet werden müssen. Musterveränderungen durch Standortsvarianz sind bei derlei Untersuchungen vom Prinzip her ja nicht auszuschließen.

6. Literaturverzeichnis

1. Balbaa, S.J., S.H. Hilal, und M.Y. Haggag: *Planta Med.*, 18, 254, (1970).
2. Barz, W.: *Arch. Mikrobiol.*, 78, 341, (1971).
3. Barz, W., W. Hösel: *Phytochem.*, 10, 335, (1971a).
4. Barz, W., W. Hösel, Ch. Adamek: *Phytochem.*, 10, 343, (1971b).
5. Bergmann, H., G. Lerch, und K. Müntz: *Z. Pflanzenphysiol.*, 63, 444, (1970).
6. Bergmeyer, H.U.: *Methoden der enzymat. Analyse II*, Verlag Chemie, 1147, (1970).
7. Bergmeyer, H.U.: *Methoden der enzymat. Analyse II*, Verlag Chemie, 1162, (1970).
8. Berlin, J., W. Barz: *Planta (Berl.)*, 98, 300, (1971).
9. Bjorkman, O., und P. Holmgren: *Physiologica Pl.*, 11, 254, (1958).
10. Bornkamm, R.: *Oecol. Plant. Gauthier-Villars*, 5, 335, (1970).
11. Casoli, U., R. Cultrera, und G. Dall'Aglio: *Industr. Ital. Conserve (Parma)*, 42, 11, (1967).
12. Clifford, H.T., J.B. Harbone: *Phytochem.*, 8, 123, (1969).
13. Dietermann, L.J., S.H. Wender et al.: *Phytochem.*, 8, 2321, (1969).
14. Dittrich, P., und O. Kandler: *Ber. Dtsch. Bot. Ges.*, 84, 465, (1971).
15. Dittrich, P.; *Diss., Univ. München*, (1970).
16. Düll, R.: *Ber. Bayer. Bot. Ges.*, 34, 11, (1961).
17. Durmishidze, V., A.G. Shalashvilli: *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 181, 1489, (1968).
18. Fiedler, H.J.: *Die Untersuchung der Böden*, Bd. II, Dresden u. Leipzig, 256, (1965).
19. Flake, R.H., E.v. Rudolff, und B.L. Turner: *Proc. Nat. Ak. Sci.*, 64, 487, (1969).
20. Fouassin, A.: *Rev. Fermentat. Ind. Aliment.*, 11, 173, (1953).
21. Fuchs, L.: *Sci. Pharm.*, 17, 128, (1949).
22. Galston, A.W.: *Perspectives in Phytochemistry*, London-New York, Akademik Press, 193, (1969).

23. Glennie, C.W., J.B. Harborne, G.D. Rowley, C.J. Marchant:
Phytochem., 10, 2413, (1971).
24. Harborne, J.B. und H.S.A. Sherratt: Biochem. J., 65, 23, (1957)
- 24a. Harborne, J.B., N.W. Simonds: Biochemistry of Phenolic Com-
pounds, Academic Press, London-New York
77 - 127, (1964).
25. Harborne, J.B.: Phytochem., 4, 107, (1965).
26. Harborne, J.B.: Comparative Biochemistry of the Flavonoid
Compounds, Academic Press, London-New
York, 31 - 35, (1967).
27. Hayashi, K.: Pharmazie, 12, 245, (1957).
28. Hedlund, K.: Kung Swensk, Vet. Akad. Hand., 35, (1), 1 - 147,
(1901).
29. Hegenauer, R.: Chemotaxonomie der Pflanzen, Bd. I-VI, Birk-
häuserverlag, Basel u. Stuttgart
(1962 - 1969).
30. Hegi, G.: Illustrierte Flora Mitteleuropas, Bd. 5, (3),
(1906 - 1931).
31. Hett, O. und G. Lehmann: Z. Lebsm. Untersuch., u. Forsch.,
131, 23, (1966/67).
32. Hirs, C.H.W., S. Moore, und H.W. Stein: J. Biol. Chem.,
195, 669, (1952).
33. Hösel, W., G. Frey, E. Teufel, und W. Barz: Planta (Berl.),
103, 74, (1972).
34. Hösel, W., W. Barz, R. Pohl: Z. Naturforsch., 26b, 973, (1971).
35. Ice, C.H., und S.H. Wender: J. Amer. Chem. Soc., 75, 50,
(1953).
36. Janystyn, B., W. Barz, R. Pohl: Z. Naturforsch., 26b, 973,
(1971).
37. Kircher, H.W.: Phytochem., 8, 1481, (1969).
38. Klages, F.: Einführung in die Organische Chemie, Walter de
Gruyter & Co, Berlin, 433, (1965).
39. Kröger, Ch.: Pharmazie, 6, 211, (1951).
40. Leistner, E.: Phytochem., 12, 337, (1973).
41. Letzig, E., und H. Nürnberger: Nahrung, 5, 221, (1961).
42. Mabry, T.J., K.R. Markham, und M.B. Thomas: The Systematic
Identification of Flavonoids, Springer
Verlag, 13, (1970).

43. Mohr, H.: Lehrbuch für Pflanzenphysiologie, Springer Verlag,
Berlin-Heidelberg-New York, (1969).
44. Noguci, J., S. Mori: Arch. Biochem., 132, 352, (1969).
45. Nürnberger, H.: Flora, 155, 98, (1964).
46. Nürnberger, H.: Pharmazie, 19, 476, (1964).
47. Partridge, S.M.: Nature, 164, 443, (1949).
48. Paech, K., und R. Ruckenbrod: Ber. Dtsch. Bot. Ges., 66, 76,
(1953).
49. Reznik, H.: Naturwissensch., 42, (1955).
50. Reznik, H., R. Menschick: Z. Pflanzenphysiol., 61, 348, (1969).
51. Rumpfenhorst, H.J.: Diss., Univ. Münster/Westf., (1968).
52. Sakamura, S., und F.J. Francis: Fd. Res., 26, 318, (1961).
53. Sasaki, T., und Y. Watanabé: J. Pharm. Soc. Japan., 76,
1893, (1956).
54. Scheffer, F., und P. Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde,
Ferd. Enke Verlag, Stgt., (1973).
55. Schilcher, H.: Naturwiss., 24, 663, (1964).
56. Schilcher, H.: Dt. Apotheker Ztg., 21, 681, (1965).
57. Schilling, N.: Diss., Univ. München, (1973).
58. Schmeil, O., J. Fitschen: Flora von Deutschland, Heidelberg,
(1968).
59. Schönert, J.: Diss., Univ. Münster/Westf., (1971).
60. Schultz, G.: Pflanzenphysiol., 61, 29, (1969).
61. Schultz, G.: Pflanzenphysiol., 69, 91, (1973).
62. Senser, M., P. Dittrich, O. Kandler, A. Thanbichler, B. Kuhn:
Ber. Dtsch. Bot. Ges., 84, 445, (1971).
63. Skrzypczakowa, L.: Chem. Abstr., 60, 16208, (1964).
64. Stadtmann, H., und R. Pohl: Naturwiss., 53, 362, (1966).
65. Staude, M., H. Reznik: Z. Pflanzenphysiol., 69, 409, (1973).
66. Steiner, A.M.: Z. Pflanzenphysiol., 65, 210, (1971).
67. Steiner, A.M.: Z. Pflanzenphysiol., 66, 133, (1972).
68. Steiner, A.M.: Z. Pflanzenphysiol., 69, 55, (1973).
69. Steubing, L.: Pflanzenökologisches Praktikum, Berlin u.
Hamburg, 262, (1965).
70. Suomalainen, H., und C. Eriksson: Z. Lebsm. Untersuch.u.
Forsch., 112, 197, (1960).
71. Suomalainen, H., und A.J.A. Keränen: Nature, Lond., 191,
498, (1961).

72. Swain, T.: Chemical Plant Taxonomy, Academic Press, London-New York, (1963).
73. Taylor, A.O., und M. Zucker: Plantphysiol., 41, 1350, (1966).
74. Trevelyan, W., D.D. Procter, und J.S. Harrison: Nature, Lond., 166, 444, (1950).
75. Weigel, H.: Advances in Carbohydrate Chemistry, 18, 61, (1966).
76. Wiermann, R.: Planta, 110, 353, (1973).
77. Zucker, M., C. Nitsch, und J.P. Nitsch: Amer. J. Bot., 52, (3), 271, (1965).

Tab. 1, a: Vaccinium myrtillus; Osterseengebiet I; (Blätter); (mg/gTg bzw. E/gTg)

	10.10. 1970 (0a)	26.4. 1970 (2)	14.5. 1970 (3)	7.6. 1970 (4)	7.6. 1970 (5)	19.7. 1970 (6)	18.8. 1970 (6a)	18.8. 1970 (7)	7.9. 1970 (7a)	30.9. 1970 (8)	18.11. 1970 (9)	22.5. 1971 (10)
-3-glucosid (mg)	0,59		2,14	2,74	3,75	2,11	1,71	1,15	2,29	2,36		
Q-3-rhamnosid (mg)	1,24		+	0,89	1,01	1,64	3,01	+	2,01	6,25		
Q-3-arabinosid (mg)	+		0,24	0,34	0,58	0,26	0,16	0,16	0,37	0,47		
Q - rhamnosid (E)	+		1,27	-	-	-	-	-	-	7,9		
Q - glucosid (E)	-		-	-	-	-	-	-	-	-		
Q-3-galacturonid (E)	87,97		106,84	216,7	287	204,4	156,8	82,3	174,2	104,5		
K-3-glucosid (mg)	+		+	4,61	+	+	+	+	4,64	3,76		
Chlorogensäure (mg)	23,38		91,65	103,33	108,37	111,23	113,91	85,59	95,06	73,27		
Kaffeesäure (E)	+		2,36	3,16	2,69	+	+	+	4,38	5,14		

Tab. 45a: *Vaccinium myrtillus*; Neuhaus Wald II; (Blätter); (mg/g Tg bzw. E/g Tg)

	8.10. 1969	31.5. 1970	27.6. 1970	3.8. 1970	19.8. 1970	9.9. 1970	7.10. 1970	30.10. 1970	5.4. 1971		
-β-glucosid (mg)	1,6	+	1,01	0,72	1,01	2,13	+				
Q-3-rhamnosid (mg)	2,42	+	1,51	2,4	2,24	2,49	2,85				
Q-3-arabinosid (mg)	0,25	+	+	+	+	0,42	+				
Q - rhamnosid (E)	+	-	-	+	+	7,47	+				
Q - glucosid (E)	-	-	-	-	-	-	-				
Q-3-galacturonid (E)	132,61	57,21	13,76	59,41	91,05	92,74	41				
K-3-glucosid (mg)	+	-	-	+	+	+	+				
Chlorogensäure (mg)	51,66	142,06	44,47	62,22	75,46	60,91	55,41				
Kaffeesäure (E)	8,5	24,04	30	48,14	+	+	6,65				

Tab. 46a: *Vaccinium myrtillus*; Neuhaus Moor III; (Blätter); (mg/g TG bzw. E/g TG)

Tab. 46 b: *Vaccinium myrtillus*; Neuhaus Moor III; (Stengel); (mg/g Tg bzw. E/g Tg)

	7.6. 1970 (2a)	7.6. 1970 (4)	14.6. 1970 (4a)	7.7. 1970 (5)	3.8. 1970 (6)	19.8. 1970 (6a)	19.8. 1970 (7)	9.9. 1970 (8)	7.10. 1970 (8a)	30.10. 1970 (9)	5.4. 1971 (10)
Q-3-glucosid (mg)	1,7	1,76	2,22	2,09	1,88	1,59	2,5	1,93	0,87	0,8	0,56
Q-3-rhamnosid (mg)	0,48	0,38	0,37	0,45	0,34	0,38	0,34	0,43	0,26	+	0,14
Q-3-arabinosid (mg)	0,23	0,2	0,27	0,28	0,22	0,2	0,32	0,27	0,1	+	+
Q - rhamnosid (E)	14,47	13,75	13,16	9,12	11,83	10,3	10,25	11,56	7,99	7,22	6,57
Q - glucosid (E)	+	+	1,83	1,47	1,72	+	2,74	2,82	+	+	+
Q-3-galacturonid (E)	51,16	43,9	42,71	48,29	37,61	45,63	55,11	50,83	31,30	23,55	18,42
K-3-glucosid (mg)	+	+	+	+	+	+	0,14	+	+	+	+
Chlorogensäure (mg)	7,87	10,95	2,57	3,55	3,56	2,15	3,79	3,15	1,84	0,98	0,89
Kaffeesäure (E)	+	+	+	+	+	+	1,21	+	+	+	+

Tab. 47a: *Vaccinium myrtillus*; Brecherspitze Nord IVa; (Blätter); (mg/g Tg bzw. E/g Tg)

	7.6. 1970 (2a)	7.7. 1970 (4a)	3.8. 1970 (5)	19.8. 1970 (6)	19.8. 1970 (7)	9.9. 1970 (8)	7.10. 1970 (8a)	30.10. 1970 (9)	29.4. 1971 (10)		
Q-3-glucosid (mg)	1,17	1,76	2,92	10,47	7,99	4,24					
Q-3-rhamnosid (mg)	0,25	1,35	3,74	3,95	4,04	4,08					
Q-3-arabinosid (mg)	+	+	0,43	2,18	1,33	0,68					
Q - rhamnosid (E)	+	-	+	+	+	+					
Q - glucosid (E)	-	-	-	-	-	-					
Q-3-galacturonid (E)	133,39	213,92	195,57	274,48	221,80	192,63					
K-3-glucosid (mg)	-	0,52	+	+	+	+					
Chloressigsäure (mg)	184,32	127,56	90,86	109,17	93,87	49,43					
Kaffeesäure (E)	24,86	-	+	-	10,81	-					

Tab. 47 b: *Vaccinium myrtillus*; Brecherspitze Nord IVa; (Stengel); (mg/g Tg bzw. E/g Tg)

	7.6. 1970 (2a)	7.7. 1970 (4a)	3.8. 1970 (5)	19.8. 1970 (6)	19.8. 1970 (7)	9.9. 1970 (8)	7.10. 1970 (8a)	30.10. 1970 (9)	29.4. 1971 (10)		
-3-glucosid (mg)	1.03	0.91	1.02	2.47	1.58	1.53	1.69	1.69	1.48		
Q-3-rhamnosid (mg)	0.5	0.51	0.64	0.58	0.86	0.69	0.57	0.74	0.77		
Q-3-arabinosid (mg)	0.12	0.12	0.12	0.32	0.14	0.19	0.22	3.07	+		
Q - rhamnosid (E)	12	13.61	13.06	10.87	11.71	12.6	13.07	18.06	14.63		
Q - glucosid (E)	+	+	+	2.26	+	+	1.31	+	+		
Q-3-galacturonid (E)	34.42	66.21	60.76	68.97	54.71	55.96	50	55.87	47.66		
K-3-glucosid (mg)	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
Chlorogensäure (mg)	5.72	8.45	7.16	8.19	7.97	6.36	7.45	4.31	10.55		
Kaffeesäure (E)	+	-	+	-	+	-	+	1.44	+		

Tab. 47 c: *Vaccinium myrtillus*; Brecherspitze Nord IVa; (unterirdische Teile); (mg/g Tg bzw. E/g Tg)

	7.6. 1970 (2a)	7.7. 1970 (4a)	3.8. 1970 (5)	19.8. 1970 (6)	19.8. 1970 (7)	9.9. 1970 (8)	7.10. 1970 (8a)	30.10. 1970 (9)	29.4. 1971 (10)			
Q-3-glucosid (mg)	0.04	+	+	+	0.04	0.04	+	+	+			
Q-3-rhamnosid (mg)	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Q-3-arabinosid (mg)	+	-	-	-	+	+	+	+	+			
Q - rhamnosid (E)	0.74	+	+	+	0.55	0.45	0.28	+	0.68			
Q - glucosid (E)	+	-	-	-	+	+	+	+	+			
Q-3-galacturonid (E)	1.54	0.71	0.55	0.40	1.21	1.42	0.81	0.75	1.67			
K-3-glucosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Chlorogensäure (mg)	0.26	0.32	0.12	0.12	0.18	0.27	0.12	0.13	0.43			
Kaffeesäure (E)	-	-	-	-	-	-	-	+	+			

Tab. 4b a: *Vaccinium myrtillus*; Brecherspitze-Süd IV b; (Blätter); (mg/g Tg bzw. E/g Tg)

	8.10. 1969 (0a)	7.6. 1970 (2)	27.6. 1970 (4)	7.7. 1970 (4a)	3.8. 1970 (5)	19.8. 1970 (9a)	9.9. 1970 (6)	7.10. 1970 (7)	30.10. 1970 (9)	29.4. 1971 (10)
-3-glucosid (mg)	10.54		2.85	2.74	8.42	6.98	7.32	7.53		
Q-3-rhamnosid (mg)	0.92		+	+	0.5	0.7	1	0.81		
Q-3-arabinosid (mg)	0.98		0.3	0.45	1.32	1.2	0.9	1.19		
Q - rhamnosid (E)	+		+	-	+	-	+	-		
Q - glucosid (E)	+		-	-	-	-	-	-		
Q-3-galacturonid (E)	261.0		231.6	193.6	244.8	215	215.2	226.5		
K-3-glucosid (mg)	0.48		+	+	0.27	+	0.56	0.45		
Chlorogensäure (mg)	87.7		137.9	111.6	94.3	83.7	23.7	19.8		
Kaffeesäure (E)	2.5		2.5	3.4	+	+	+	3.04		

Tab. 48 b: *Vaccinium myrtillus*; Brecherspitze Süd IV b; (Stengel); (mg/g Tg bzw. E/g Tg)

	8.10. 1969 (0a)	7.6. 1970 (2)	27.6. 1970 (4)	7.7. 1970 (4a)	3.8. 1970 (5)	19.8. 1970 (5a)	9.9. 1970 (6)	7.10. 1970 (7)	30.10. 1970 (9)	29.4. 1971 (10)	
Q-3-glucosid (mg)	1.98	1.40	1.36	1.2	1.5	1.6	1.2	1.6	2.4	1.8	
Q-3-rhamnosid (mg)	0.2	0.2	+	0.14	0.2	+	0.2	0.23	0.25	+	
Q-3-arabinosid (mg)	0.94	0.17	0.12	0.23	0.21	0.1	0.2	0.23	0.35	0.25	
Q - rhamnosid (E)	15.13	13.85	10.71	9.04	12.93	14.21	12.64	13.43	20.69	11.46	
Q - glucosid (E)	3.9	2.53	2.2	2.7	2.8	2.6	2.9	2.2	2.9	3.8	
Q-3-galacturonid (E)	57.6	51	47	54.3	53.8	50.5	53.1	70.6	75.8	55	
K-3-glucosid (mg)	+	+	-	+	0.14	-	0.15	+	+	+	
Chlorogensäure (mg)	4.82	3.48	7.79	7.38	5.49	4.39	4.78	6.57	6.1	3.87	
Kaffeesäure (E)	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	

Tab. 48 c: *Vaccinium myrtillus*; Brecherspitze Süd IV b; (unterirdische Teile) (mg/g Tg bzw. E/g Tg)

	8.10. 1969 (0a)	7.6. 1970 (2)	27.6. 1970 (4)	7.7. 1970 (4a)	3.8. 1970 (5)	19.8. 1970 (5a)	9.9. 1970 (6)	7.10. 1970 (7)	30.10. 1970 (9)	29.4. 1971 (10)	
- 3 - glucosid (mg)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	
Q - 3 - rhamnosid (mg)	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	
Q - 3 - arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Q - rhamnosid (E)	1.94	0.32	0.51	0.37	0.64	+	0.51	0.46	+	0.43	
Q - glucosid (E)	+	-	+	-	+	+	+	-	-	-	
Q - 3 - galacturonid (E)	2.25	1.19	1.96	+	0.51	0.82	0.91	0.6	0.41	+	
K - 3 - glucosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Chlorogensäure (mg)	0.45	0.17	0.61	0.03	0.16	0.12	0.18	0.18	0.1	0.04	
Kaffeesäure (E)	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	

Anthocyane (E/gTg) der Früchte von Vacc. myrt.

	Osterseengebiet (I)		Wald (II)		Moor (III)		Brech.-Nord (IVa)		Brech.-Süd (IVb)	
	19.7. 1970	18.8. 1970	3.8. 1970	19.8. 1970	3.8. 1970	19.8. 1970	19.8. 1970	19.8. 1970	9.9. 1970	9.9. 1970
Dp-glucogalactosid	91,47	172,08	205,92	484,47	215,04	276,69	147,47		251,09	
Dp-3-galactosid	25,95	70,90	16,37	157,77	44,37	70,15	78,07		144,36	
Pt-3,5-diglucosid	36,59	93,61	36,19	143,43	58,03	113,01	42,96		93,20	
Pt-arabinosid	5,96	8,26	9,05	11,95	17,07	17,54	10,10		17,50	
Cy-3,5-diglucosid	138,26	155,56	100,81	241,44	133,12	165,62	87,39		146,40	
Cy-3-galactosid + Cy-3-glucosid	42,12	68,15	117,23	65,34	51,20	50,12	56,07		86,86	
Cy-3-arabinosid	13,70	9,64	9,05	16,74	17,07	18,32	12,25		17,55	
Mv-glucogalactosid	123,80	144,55	118,90	194,43	47,79	93,53	33,01		72,74	
Mv-3-galactosid	9,30	11,22	18,65	19,12	10,24	19,48	5,93		11,30	
Mv-3-glucosid	17,40	16,31	36,19	38,25	13,65	14,42	8,15		13,81	
Pn-diglucosid	80,83	72,28	48,25	87,66	27,31	46,76	19,04		26,18	
Pn-3-glucosid	12,34	7,92	10,34	18,33	8,53	11,31	4,23		8,68	
Delphinidin	80,41	13,77	146,46	+	+	+	+		14,66	
Cyanidin	124,65	18,59	116,31	-	+	+	+		9,94	

Inhaltsstoffe (Anthocyane, Flavonole, Säuren)
(E/gTg bzw. mg/gTg) der Blüten von *Vacc. myrt.*

	Osterseegebiet 9.5.1972	Wald (II) 9.6.1972	Moor (III) 9.6.1972	Brechn.-Nord (IVa) 7.6.1972	Brechn.-Süd (IVb) 7.6.1972
Q-3-glucosid (mg)	1,2 (9,43)	0,92 (7,48)	3,18 (24,73)	2,55 (19,80)	2,49 (49,35)
Q-3-rhamnosid (mg)	+	+	-	+	-
Q-3-arabinosid (mg)	0,1 (1,28)	0,17 (2,0)	0,47 (5,48)	0,13 (1,57)	0,28 (3,26)
Q-rhamnosid (E)	-	-	-	+	-
Q-glucosid (E)	-	-	-	-	-
Q-3-galacturonid (E)	50,06	40,95	62,03	116,67	52,80
K-3-glucosid (mg)	-	+	-	+	-
Chlorogensäure (mg)	15,31 (204,86)	5,26 (70,44)	8,05 107,74	36,57 (489,25)	12,50 (167,23)
Kaffeesäure (E)	8,96	4,23	3,32	7,57	17,51
Cy-3,5-diglucosid (E)	0,914	0,29	3,48	1,71	0,86
Cy-3-glucosid (E)	2,81	1,32	5,80	3,82	1,48
Pt-arabinosid (E)	+	+	+	+	+

Herbstanthocyane (E/gTg) der Blätter von Vacc. myrt.

	Osterseengebiet (I)		Wald (II)	Moor (III)		Brech.-Nord (IVa)		Brech.-Süd (IVb)	
	7.9. 1972	30.9. 1972		19.8. 1970	9.9. 1970	19.8. 1970	9.9. 1970	9.9. 1970	7.10. 1970
Cy-3,5-di-glucosid	4,64	3,08	-	2,83	1,83	0,91	2,14	+	3,21
Cy-3-glucosid	8,15	4,47	-	3,22	1,36	2,03	4,40	0,38	4,50
Pt-3-galactosid	2,06	2,05	-	1,66	+	0,46	1,07	-	1,40

Tab. a) *Solidago virgaurea*, Ostergaengebiet I; (Müthen/Fruchtke); (mg/gTg bzw. E/gTg)

	19.5. 1970 (1)	7.6. 1970 (1a)	19.7. 1970 (2)	19.7. 1970 (2a)	19.7. 1970 (2b)	18.8. 1970 (3)	7.9. 1970 (3b)	30.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	+	+	0,2	0,3	-
Q-3-glucosid (mg)	-	-	0,1	7,1	8,5	2,7	3,2	2,1
Q-3-rutinosid (mg)	-	-	2,5	6,2	20,8	9,1	4,7	5,6
K-3-glucosid (mg)	-	-	-	+	1,1	0,6	0,5	0,7
K-rhamno- glucosid (E)	-	-	-	+	12,19	7,10	2,46	8,39
Kaffeensäure- glucosid (E)	-	-	193,68	36,89	25,54	64,54	49,08	6,64
Isochlorogen- säure (mg)	-	-	50,6	50,0	34,5	15,0	24,1	6,7
Chlorogensäure (mg)	-	-	11,5	10,1	21,5	4,1	7,8	6,7

	19.5. 1970 (1)	7.6. 1970 (1a)	19.7. 1970 (2)	19.7. 1970 (2a)	19.7. 1970 (2b)	18.8. 1970 (3)	7.9. 1970 (3b)	30.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-
Q-3-glucosid (mg)	1,1	0,6	0,8	3,0	2,1	1,2	2,0	1,3
Q-3-rutinosid (mg)	3,9	12,8	12,7	35,5	40,9	24,2	21,8	22,5
K-3-glucosid (mg)	0,5	0,7	0,5	1,5	0,3	0,3	1,0	+
K-rhamno- glucosid (E)	14,24	52,05	35,91	124,23	47,75	37,97	55,51	72,93
Kaffeesäure- glucosid (E)	32,64	40,42	97,75	45,85	11,79	1,99	22,21	22,34
Isochlorogen- säure (mg)	16,2	12,5	21,1	41,5	22,6	2,1	7,2	6,6
Chlorogensäure (mg)	32,6	37,7	36,2	51,4	41,0	19,7	28,1	37,6

50 c) Solidago virgaurea Osterseegebiet I; (Sprö ß)(mg/gTg bzw. E/gTg)

	19.5. 1970 (1)	7.6. 1970 (1a)	19.7. 1970 (2)	19.7. 1970 (2a)	19.7. 1970 (2b)	10.8. 1970 (3)	7.9. 1970 (3b)	10.9. 1970 (3c)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-
Q-3-glucosid (mg)	-	-	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	4
Q-3-rutinosid (mg)	-	0,1	1,6	1,9	4,9	2,6	6,6	2,6
K-3-glucosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-
K-4-hamno- glucosid (E)	-	-	1,07	+	2,86	1,77	5,77	3,37
Kaffeensäure- glucosid (E)	-	2,50	48,60	5,68	5,84	7,25	17,30	9,28
Isochlorogen- säure (mg)	-	1,6	7,9	4,4	3,5	2,0	1,9	1,8
Chlorogensäure (mg)	-	5,7	11,0	6,6	2,9	4,2	4,0	7,1

	19.5. 1970 (1)	7.6. 1970 (1a)	19.7. 1970 (2)	19.7. 1970 (2a)	19.7. 1970 (2b)	18.8. 1970 (3)	7.9. 1970 (3b)	30.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)								
Q-3-glucosid (mg)								
Q-3-rutinosid (mg)								
K-3-glucosid (mg)								
K-rhamno- glucosid (E)								
Kaffeesäure- glucosid (E)	39,40	32,91	93,08	32,26	33,70	35,01	33,02	65,37
Isochlorogen- säure (mg)	3,4	3,4	3,2	1,9	5,4	7,9	1,6	0,7
Chlorogensäure (mg)	2,4	1,0	1,1	1,2	2,4	5,3	1,4	1,9

	7.6. 1970 (1)	7.6. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	7.7. 1970 (2b)	19.8. 1970 (3a)	9.9. 1970 (3b)	7.10. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	0,4	0,6	-
Q-3-glucosid (mg)	-	+	+	2,2	5,7	3,8	+
Q-3-rutinosid (mg)	-	0,3	2,0	2,2	11,6	11,1	0,2
K-3-glucosid (mg)	-	+	+	+	1,0	0,6	+
K-rhamno- glucosid (E)	-	-	+	+	18,09	7,40	+
Kaffeesäure- glucosid (E)	-	20,56	62,39	19,89	28,24	28,08	0,43
Isochlorogen- säure (mg)	-	-	49,6	3,9	20,6	-	0,2
Chlorogensäure (mg)	-	2,4	29,8	3,2	12,6	12,2	0,2

	7.6. 1970 (1)	7.6. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	7.7. 1970 (2b)	19.8. 1970 (3a)	9.9. 1970 (3b)	7.10. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-
Q-3-glucosid (mg)	+	0,4	1,0	0,7	0,5	0,8	1,0
Q-3-rutinosid (mg)	0,2	5,2	20,1	11,2	-	19,0	17,1
K-3-glucosid (mg)	-	+	+	-	0,2	+	+
K-rhamno- glucosid (E)	0,80	21,10	27,08	13,12	17,14	33,66	28,11
Kaffeesäure- glucosid (E)	-	56,74	54,16	44,97	3,71	8,30	3,68
Isochlorogen- säure (mg)	0,03	3,3	8,7	2,9	2,0	-	17,7
Chlorogensäure (mg)	0,6	9,2	22,1	9,3	11,4	27,5	16,6

Таблица 1. Содержание витаминов в плодах и листьях (в мг/100 г) (среднее значение) (mg/100 g, average, E/100 g)

	7.6. 1970 (1)	7.6. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	7.7. 1970 (2b)	19.8. 1970 (3a)	9.9. 1970 (3b)	7.7. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-
Q-3-glucosid (mg)	-	+	+	+	0,2	-	0,4
Q-3-rutinosid (mg)	-	0,5	0,4	0,6	1,6	0,26	1,7
K-3-glucosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-
K-rhamno- glucosid (E)	-	0,56	+	+	10,20	-	1,04
Kaffeesäure- glucosid (E)	-	15,13	-	2,00	1,43	1,81	4,67
Isochlorogen- säure (mg)	-	0,3	1,8	0,4	3,3	0,4	1,7
Chlorogensäure (mg)	-	0,7	7,6	1,3	7,2	1,4	3,8

51 d) Solidago virgaurea Brecherspitze-Süd IVb; (unterird. Teile) (mg/gTg bzw. E/gTg)

	7.6. 1970 (1)	7.6. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	7.7. 1970 (2b)	19.8. 1970 (3a)	9.9. 1970 (3b)	7.10. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)							
Q-3-glucosid (mg)							
Q-3-rutinosid (mg)							
K-3-glucosid (mg)							
K-rhamno- glucosid (E)							
Kaffeesäure- glucosid (E)	40,03	20,05	33,81	210,00	235,89	131,18	106,73
Isochlorogen- säure (mg)	4,5	4,4	4,2	17,8	17,9	15,2	12,9
Chlorogensäure (mg)	6,3	3,7	1,1	21,6	20,5	4,7	6,6

52 a) *Solidago virgaur.* Grat IVc; (Blüten / Früchte) (mg/gTg bzw. E/gTg)

	7.6. 1970 (1)	7.6. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	3.8. 1970 (3)	19.8. 1970 (3a)	9.9. 1970 (3c)	7.10. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	0,8	0,4	0,4	0,2	-
Q-3-glucosid (mg)	-	1,4	5,0	3,2	1,8	1,6	0,2
Q-3-rutinosid (mg)	-	3,9	9,2	11,8	12,11	3,9	0,8
K-3-glucosid (mg)	-	+	0,4	0,4	0,4	0,2	0,1
K-rhamno- glucosid (E)	-	7,02	16,17	4,00	7,02	4,05	0,77
Kaffeesäure- glucosid (E)	-	0,18	24,26	14,40	45,64	19,11	+
Isochlorogen- säure (mg)	-	25,5	33,6	24,0	10,10	3,8	0,2
Chlorogensäure (mg)	-	19,7	7,3	5,7	2,4	5,7	0,3

52 b) Solidago virgaurea. Grat IVc; (Blätter) (mg/gTg bzw. E/gTg)

	7.6. 1970 (1)	7.6. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	3.8. 1970 (3)	19.8. 1970 (3a)	9.9. 1970 (3c)	7.10 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-
Q-3-glucosid (mg)	+	0,7	0,7	0,8	1,7	+	+
Q-3-rutinosid (mg)	1,3	5,2	9,9	28,0	30,2	23,6	1,9
K-3-glucosid (mg)	+	+	0,3	-	0,2	+	-
K-rhamno- glucosid (E)	11,76	24,18	48,87	32,58	56,10	38,14	4,27
Kaffeesäure- glucosid (E)	5,23	2,42	9,33	5,01	31,20	5,32	-
Isochlorogen- säure (mg)	2,2	1,2	17,6	9,5	4,8	5,5	+
Chlorogensäure (mg)	6,3	4,5	10,7	23,4	10,4	26,1	0,2

52 c) *Solidago virgaurea*, Grat IVc; (Sproß) (mg/gTg bzw. E/gTg)

	7.6. 1970 (1)	7.6. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	3.8. 1970 (3)	19.8. 1970 (3a)	9.9. 1970 (3c)	7.10. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	--	-	-
Q-3-glucosid (mg)	-	+	0,2	0,2	0,3	+	+
Q-3-rutinosid (mg)	-	1,6	0,1	2,9	3,3	1,9	0,6
K-3-glucosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-
K-rhamno- glucosid (E)	-	+	-	+	+	+	+
Kaffeesäure- glucosid (E)	-	27,68	2,06	5,65	6,71	+	2,60
Isochlorogen- säure (mg)	-	5,0	2,2	2,2	3,0	0,4	0,6
Chlorogensäure (mg)	-	8,2	1,0	4,1	4,6	2,9	2,8

52 d) Solidago virgaurea. Grat.IVc; (unterird. Teile) (mg/gTg bzw. E/gTg)

	7.6. 1970 (1)	7.6. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	3.8. 1970 (3)	19.8. 1970 (3a)	9.9. 1970 (3c)	7.10 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)							
Q-3-glucosid (mg)							
Q-3-rutinosid (mg)							
K-3-glucosid (mg)							
K-rhamno- glucosid (E)							
Kaffeesäure- glucosid (E)	105,36	105,36	67,75	14,95	18,78	+	87,34
Isochlorogen- säure (mg)	12,5	12,5	6,4	1,8	5,1	22,6	5,7
Chlorogensäure (mg)	1,2	1,2	0,8	0,3	3,9	10,9	2,9

53 a) *Solidago -virgaurea* Wald V; (Blüten) (mg/gTg bzw. E/gTg)

	19.5. 1970 (1)	7.6 1970 (1a)	19.7. 1970 (2)	18.8. 1970 (2a)	18.8. 1970 (2b)	7.9. 1970 (3a)	7.9. 1970 (3c)	30.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	+	+	0,7	1,1	-
Q-3-glucosid (mg)	-	-	-	5,5	7,1	7,0	7,0	1,0
Q-3-rutinosid (mg)	-	-	+	6,4	5,7	6,1	14,6	1,7
K-3-glucosid (mg)	-	-	-	+	+	0,4	1,0	-
K-rhamno- glucosid (E)	-	-	-	+	6,46	+	10,28	+
Kaffeesäure- glucosid (E)	-	-	34,13	48,16	40,75	45,21	56,45	31,09
Isochlorogen- säure (mg)	-	-	77,9	64,3	22,3	86,0	42,0	29,7
Chlorogensäure (mg)	-	-	19,0	19,7	7,25	21,2	15,4	14,4

53 b) Solidago-virgaurea. Wald V; (Blätter) (mg/gTg bzw. E/gTg)

	19.5. 1970 (1)	7.6. 1970 (1a)	19.7. 1970 (2)	18.8. 1970 (2a)	18.8. 1970 (2b)	7.9. 1970 (2a)	7.9. 1970 (2c)	30.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-
Q-3-glucosid (mg)	1,1	+	+	0,3	0,8	+	1,4	0,3
Q-3-rutinosid (mg)	1,1	0,2	2,0	5,3	11,6	3,8	10,16	7,0
K-3-glucosid (mg)	0,1	+	-	+	0,5	+	+	+
K-rhamno- glucosid (E)	12,8	7,12	15,27	27,73	35,39	20,3	30,94	37,08
Kaffeesäure- glucosid (E)	69,02	52,23	14,47	81,95	80,90	19,53	32,49	40,04
Isochlorogen- säure (mg)	11,4	9,1	34,1	27,5	29,5	12,69	23,2	12,8
Chlorogensäure (mg)	15,8	10,65	31,0	27,5	39,1	18,84	51,2	36,0

53 c) Solidago-viegaur. Wald V; (Sproß)

(mg/gTg bzw. E/gTg)

	19.5. 1970 (1)	7.6. 1970 (1a)	19.7. 1970 (2)	18.8. 1970 (2a)	18.8. 1970 (2b)	7.9. 1970 (3a)	7.9. 1970 (3c)	30.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-
Q-3-glucosid (mg)	-	-	-	0,1	0,3	+	+	-
Q-3-rutinosid (mg)	-	-	0,2	0,7	0,6	0,3	4,7	0,3
K-3-glucosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-
K-rhamno- glucosid (E)	-	-	-	-	-	-	-	-
Kaffeesäure- glucosid (E)	-	9,75	11,29	14,90	20,38	9,82	11,00	5,33
Isochlorogen- säure (mg)	-	2,3	8,4	9,2	5,6	5,7	4,4	1,2
Chlorogensäure (mg)	-	3,3	6,7	12,7	5,0	4,2	6,2	4,1

53 d) Solidago-virgaur. Wald V; (unterird. Teile) (mg/gfg bzw. E/gTg)

	19.5. 1970 (1)	7.6. 1970 (1a)	19.7. 1970 (2)	18.8. 1970 (2a)	18.8. 1970 (2b)	7.9. 1970 (3a)	7.9. 1970 (3c)	30.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)								
Q-3-glucosid (mg)								
Q-3-rutinosid (mg)								
K-3-glucosid (mg)								
K-rhamno- glucosid (E)								
Kaffeesäure- glucosid (E)	26,5	57,18	26,8	40,3	72,55	37,46	55,01	92,42
Isochlorogen- säure (mg)	2,3	8,8	2,9	8,3	7,6	1,2	2,9	3,9
Chlorogensäure (mg)	0,2	1,7	1,8	5,3	2,7	1,1	1,2	1,9

54 a) *Solidago virgaurea*; Bergmatte VI; (Blüten) (mg/gTg bzw. E/gTg)

	7.6. 1970 (1)	7.7. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	3.8. 1970 (3)	19.8. 1970 (3b)	19.8. 1970 (3c)	9.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	0,4	0,2	-	-
Q-3-glucosid (mg)	-	+	+	4,2	2,5	1,2	0,3
Q-3-rutinosid (mg)	-	1,3	0,6	9,0	6,1	4,8	3,5
K-3-glucosid (mg)	-	+	+	+	0,2	+	+
K-rhamno- glucosid (E)	-	18,00	+	+	7,09	4,75	+
Kaffeesäure- glucosid (E)	-	104,76	62,96	10,22	28,55	7,13	2,36
Isochlorogen- säure (mg)	-	58,9	87,4	17,0	20,9	14,1	12,2
Chlorogensäure (mg)	-	32,0	26,2	4,2	5,8	3,9	1,7

	7.6. 1970 (1)	7.7. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	3.8. 1970 (3)	19.8. 1970 (3b)	19.8. 1970 (3c)	9.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-
Q-3-glucosid (mg)	0,2	0,8	0,3	+	0,4	0,4	0,9
Q-3-rutinosid (mg)	4,4	10,5	9,1	22,2	29,8	30,1	18,2
K-3-glucosid (mg)	-	0,4	+	+	0,22	+	+
K-rhamno- glucosid (E)	0,03	59,66	22,10	58,03	121,04	62,14	9,41
Kaffeesäure- glucosid (E)	1,53	12,05	7,37	8,79	10,54	58,22	13,07
Isochlorogen- säure (mg)	2,8	12,4	14,1	13,4	15,2	12,4	7,3
Chlorogensäure (mg)	7,9	14,7	21,7	18,7	26,0	41,2	22,3

54 c) *Solidago virgaurea*, Bergmatte VI; (Spross); (mg/gTg bzw. E/gTg)

	7.6. 1970 (1)	7.7. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	3.8. 1970 (3)	19.8. 1970 (3b)	19.8. 1970 (3c)	9.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-
Q-3-glucosid (mg)	-	0,7	+	0,2	0,1	0,2	0,2
Q-3-rutinosid (mg)	-	2,7	0,2	2,4	3,2	3,9	4,1
K-3-glucosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-
K-rhamno- glucosid (E)	-	3,83	+	5,33	3,09	2,58	+
Kaffeesäure- glucosid (E)	-	2,73	4,89	1,56	5,52	2,21	5,51
Isochlorogen- säure (mg)	-	6,3	4,1	1,7	1,8	1,7	4,6
Chlorogensäure (mg)	-	19,4	7,5	2,8	3,9	4,8	7,1

	7.6. 1970 (1)	7.7. 1970 (2)	7.7. 1970 (2a)	3.8. 1970 (3)	19.8. 1970 (3b)	19.8. 1970 (3c)	9.9. 1970 (4)
Q-3-arabinosid (mg)							
Q-3-glucosid (mg)							
Q-3-rutinosid (mg)							
K-3-glucosid (mg)							
K-rhamno- glucosid (E)							
Kaffeesäure- glucosid (E)	10,43	40,02	56,20	42,31	27,84	48,97	96,08
Isochlorogen- säure (mg)	1,1	8,5	5,1	3,5	2,9	3,9	8,0
Chlorogensäure (mg)	3,3	3,5	2,7	1,1	0,8	2,6	2,5

	12.4. 1970 (1a)	19.5. 1970 (1b)	7.6. 1970 (2a)	19.7. 1970 (3a)	18.8. 1970 (3b)	7.9. 1970 (3c)	30.9. 1970 (4)	18.11. 1970 (5)	22.3. 1971 (1a,7d)
Q-3-glucosid (mg)	3,8	7,1	0,3	0,3	0,3	0,3			
Q-3-galactosid (mg)	0,4	9,7	+	0,09	0,1	0,1			
Q-3-sophorosid (mg)	7,5	6,4	1,1	0,7	0,8	0,8			
Q-3-rutinosid (mg)	3,0	5,45	0,2	+	0,2	0,2			
Q-glucosid (F)	-	-	-	-	-	-			
K-3-sophorosid (mg)	0,4	0,3	+	+	+	+			
K-3-glucosid (mg)	0,3	0,8	-	-	-	-			
Isochlorogensäure (mg)	2,0	2,9	0,4	0,4	0,4	0,8			
Neochlorogensäure (mg)	7,1	8,6	6,15	4,26	2,5	2,5			
Chlorogensäure (mg)	13,6	21,4	13,1	9,6	6,4	6,4			
Cy-3-galactosid (E/ml)	-	-	-	9,4	15,6	15,6			

	7.6. 1970 (1a)	27.6. 1970 (1b)	7.7. 1970 (2a)	7.7. 1970 (2b)	9.9. 1970 (3b)	7.10 1970 (3c)	30.10. 1970 (4)
Q-3-glucosid (mg)		15,1	1,1	0,4	0,5	0,4	
Q-3-galactosid (mg)		0,7	0,6	1,0	0,4	0,2	
Q-3-sophorosid (mg)		3,2	0,9	2,3	1,2	0,7	
Q-3-rutinosid (mg)		-	-	-	-	-	
Q-glucosid (F)		+	0,5	-	-	-	
K-3-sophorosid (mg)		0,7	+	0,1	+	+	
K-3-glucosid (mg)		0,1	0,2	#	-	-	
Isochlorogensäure (mg)		1,0	0,7	0,3	0,4	+	
Neochlorogensäure (mg)		7,7	1,1	0,1	2,36	1,9	
Chlorogensäure (mg)		11,2	1,1	0,3	5,2	4,1	
Cy-3-galactosid (E/ml)		-	-	-	10,2	23,1	

	7.6. 1970 (1a)	27.6. 1970 (1b)	7.7. 1970 (2a)	7.7. 1970 (2b)	9.9. 1970 (3b)	7.10 1970 (3c)	30.10. 1970 (4)	
Q-3-glucosid (mg)			2,9	2,2		19,3		
Q-3-galactosid (mg)			0,4	0,1		0,3		
Q-3-sophorosid (mg)			3,1	1,5		6,9		
Q-3-rutinosid (mg)			-	-		-		
Q-glucosid (F)			5,7	+		1,3		
K-3-sophorosid (mg)			+	+		+		
K-3-glucosid (mg)			0,2	+		0,1		
Isochlorogensäure (mg)			0,6	0,3		1,1		
Neochlorogensäure (mg)			0,9	0,6		4,1		
Chlorogensäure (mg)			4,4	0,4		2,0		
Cy-3-galactosid (E/ml)								

	7.6. 1970 (1a)	27.6. 1970 (1b)	7.7. 1970 (2a)	7.7. 1970 (2b)	9.9. 1970 (3b)	7.10. 1970 (3c)	30.10. 1970 (4)	
Q-3-glucosid (mg)	-	16,0	12,6	8,0	10,5	2,5	6,5	
Q-3-galactosid (mg)	-	0,7	0,1	1,7	2,0	0,4	1,9	
Q-3-sophorosid (mg)	-	11,6	9,6	6,2	8,6	2,2	5,2	
Q-3-rutinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	
Q-glucosid (F)	-	18,8	4,0	2,0	1,6	3,5	3,4	
K-3-sophorosid (mg)	-	0,8	0,3	0,3	0,1	+	0,2	
K-3-glucosid (mg)	-	1,2	0,7	0,5	0,6	0,3	0,5	
Isochlorogensäure (mg)	3,0	5,6	1,4	0,4	0,6	0,8	1,3	
Neochlorogensäure (mg)	1,1	4,6	1,1	0,4	0,8	0,4	3,1	
Chlorogensäure (mg)	7,3	29,1	6,7	2,5	7,7	3,3	5,1	
Cy-3-galactosid (E/ml)								

	7.6. 1970 (1a)	27.6. 1970 (1b)	7.7. 1970 (2a)	7.7. 1970 (2b)	9.9. 1970 (3b)	7.10 1970 (3c)	30.10. 1970 (4)	
Q-3-glucosid (mg)		3,1	3,5	1,0	3,7	1,4	1,3	
Q-3-galactosid (mg)		0,5	0,5	0,5	0,5	0,28	0,1	
Q-3-sophorosid (mg)		1,5	2,8	1,2	4,7	2,3	1,7	
Q-3-rutinosid (mg)		-	-	-	-	-	-	
Q-glucosid (F)		+	+	+	+	+	1,4	
K-3-sophorosid (mg)		+	+	+	0,1	+	+	
K-3-glucosid (mg)		+	0,1	+	0,2	0,1	0,2	
Isochlorogensäure (mg)		3,1	0,5	0,1	1,3	1,3	1,4	
Neochlorogensäure (mg)		9,6	0,5	0,03	1,7	1,5	2,5	
Chlorogensäure (mg)		11,9	1,3	0,06	2,2	1,8	2,8	
Cy-3-galactosid (E/ml)								

	7.6. 1970 (1a)	27.6. 1970 (1b)	7.7. 1970 (2a)	7.7. 1970 (2b)	9.9. 1970 (3b)	7.10. 1970 (3c)	30.10. 1970 (4)	
Q-3-glucosid (mg)	-	1,7	0,2	0,5	0,7	0,1	0,2	
Q-3-galactosid (mg)	-	0,1	0,02	0,03	0,06	0,01	0,07	
Q-3-sophorosid (mg)	-	1,3	0,5	0,6	0,9	0,6	0,2	
Q-3-rutinosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	
Q-glucosid (F)	-	-	-	-	-	-	-	
K-3-sophorosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	
K-3-glucosid (mg)	-	-	-	-	-	-	-	
Isochlorogensäure (mg)	0,2	0,3	0,3	0,3	0,7	0,2	1,0	
Neochlorogensäure (mg)	1,2	3,8	0,3	0,9	2,0	0,7	0,9	
Chlorogensäure (mg)	0,4	1,8	0,3	0,7	1,0	0,2	0,6	
Cy-3-galactosid (E/ml)								

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Beck am Institut für angewandte Botanik der Technischen Universität München und am Botanischen Institut der Universität München angefertigt.

Herrn Professor Beck danke ich sehr herzlich für die wertvollen Ratschläge, für sein großes Interesse und die Unterstützung, die er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Weiterhin bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, die mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Herrn Professor Rüdiger danke ich für die Benützung des Densitometers an seinem Institut und Herrn Professor Rheder für viele wertvolle Ratschläge und Anregungen.

Lebenslauf

Geboren wurde ich am 8.2.1941 als Sohn des Facharztes für Chirurgie Dr. med. Andreas R e n n e r und seiner Frau Elisabeth, geb. v. Künsberg.

Nach 5 Klassen Volksschule in Königssee, besuchte ich die Oberrealschule in Freising, die ich im Juni 1962 mit der Reifeprüfung abschloß.

Nach 2-jähriger Praktikantenzeit in der Bahnhofapotheke in München und einem 1-semesterigen Studium generale an der nat. wiss. Fakultät, begann ich das Pharmaziestudium im SS 1965 an der Universität München und legte dann nach 6 Semestern im Mai 1968 die Staatsprüfung für Pharmazie ab. Nach einer vorübergehenden Beschäftigung als Apotheker in der Bahnhof-apotheke in München, begann ich am 1. März 1969 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Beck mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Institut für Angewandte Botanik der Technischen Universität München. Seit dem Wintersemester 1969/70 führte ich diese Arbeit am Botanischen Institut der Universität München fort.

Im November 1970 heiratete ich Fräulein Iris Kaschube.
Am 26. April 1973 wurde unser Sohn Christian geboren.

